

21 марта

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

28-Й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 131, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

Р. А. Александриан. Об операторах, порожденных системами дифференциальных уравнений типа С. Л. Соболева	471
К. М. Белов. Некоторые замечания о неизгибаemости поверхностей положительной кривизны с краем	475
Ю. М. Березанский. Некоторые примеры «неклассических» краевых задач для уравнений в частных производных	478
Я. П. Бланк. О поверхностях, несущих ∞^2 конических сетей	482
А. Л. Брудно и А. Л. Лунин. К фильтрации случайных последовательностей	485
А. М. Васильев. Инвариантные аффинные связности в однородных пространствах	489
Н. Н. Воробьев. Устойчивые ситуации в коалиционных играх	493
И. М. Гельфанд и М. И. Граев. Преобразования Фурье быстро убывающих функций на комплексных полупростых группах	496
Д. Ф. Давиденко. О применении метода вариации параметра к обращению матриц	500
Н. Н. Кузнецов. Задача о распаде произвольного разрыва для системы квазилинейных уравнений первого порядка	503
Д. Е. Меньшов. О суммировании ортогональных рядов линейными методами	507
В. М. Миллионщиков. К теории дифференциальных уравнений $\frac{dx}{dt} f(x, t)$ в локально выпуклых пространствах	510
А. Н. Тихонов и А. А. Самарский. Об однородных разностных схемах высокого порядка точности	514
С. Н. Черников. Свертывание систем линейных неравенств	518
В. П. Чистяков. Переходные явления в ветвящихся процессах с n типами частиц	522
Ю. А. Шашкин. О сходимости линейных положительных операторов в пространстве непрерывных функций	525

ФИЗИКА

А. Б. Алмазов. Спектр идеального ферми-газа в решетке	529
Д. А. Бочвар и Н. П. Гамбaryan. Мера делокализации электрона в атомно-молекулярной системе	532

М. Н. Бриль. Исследование температурной зависимости тонкой структуры основного края рентгеновских спектров поглощения титана в титанатах бария вблизи точки Кюри для BaTiO_3	53
М. В. Волькенштейн и Ал. М. Ельяшевич. Влияние растворителя и специфичности присоединения нуклеотидов на редупликацию дезоксирибонуклеиновой кислоты	55
С. Б. Кормер и В. Д. Урлин. Об интерполяционных уравнениях состояния металлов для области сверхвысоких давлений	54
Пу Фу-чо. Приближенный метод расчета намагниченности изотропного антиферромагнетика	54

ГЕОФИЗИКА

Н. Ш. Бибилашвили, В. Ф. Лапчева и Г. К. Сулаквелидзе. Водность в ливневых облаках и некоторые вопросы прогноза ливневых осадков	54
--	----

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. Любов и А. Л. Ройтбурд. Условия термоупругого равновесия и влияние внешних нагрузок на ориентировку кристаллов при мартенситном превращении	55
---	----

ХИМИЯ

П. А. Акишин и В. П. Спиридонов. Электронографическое исследование строения молекулы окиси бора B_2O_3	55
К. А. Андрианов и А. И. Петрашко. О реакции алкилциклоксилоксанов с четыреххлористым титаном	56
А. А. Берлин, З. В. Попова и Д. М. Яновский. Влияние полимеров с системой сопряженных связей на термо- и светостабильность поливинилхлорида .	56
В. Кандыба, П. В. Кантор, Р. М. Красовицкая и Е. Н. Фомичев. Определение энталпии и теплоемкости окиси бериллия в интервале температур 1200—2820° К	56
К. А. Караджарли и П. Г. Стрелков. Термодинамические исследования 1,1-дициклогексилдодекана, 1,1-дифенилдодекана, 1-фенил-1-циклогексилдодекана при низких температурах	56
Г. В. Купинская и Е. А. Шилов. О хлор-катионе как агенте хлорирования в водном растворе	57
Ю. Г. Мамедалиев и М. Р. Мусаев. Получение метилпентадиенов дегидратацией продуктов окисления димера пропилена	57
Ф. М. Перельман. Изображение многокомпонентных систем с помощью моделей	57
А. Д. Петров, Г. И. Никишин и Ю. Н. Огабин. Свободнорадикальное присоединение одноосновных кислот и их метиловых эфиров к α -олефинам	58
В. Е. Плющев. Об обратимости реакции взаимодействия бета-сподумена с сульфатом калия	58
А. В. Топчиев, М. В. Курашев, Я. М. Паушкин и И. Ф. Гавриленко. Жидкофазное алкилирование бензола пропиленом на алюмосиликате при низких температурах (+20, +50, +80°)	58

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. Бабкин и Л. С. Козаченко. Механизм предтонационного распространения пламени в шероховатых трубах	59
В. Г. Березкин, И. М. Кустанович, Л. С. Полак и Н. Я. Черняк. О некоторых особенностях кинетики радиолиза n -гептана в широком диапазоне доз .	59
Л. Г. Ганиченко, М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников и Г. С. Ходаков. О свойствах поверхности высокодисперсного кварца .	59
А. Я. Гохштейн и Я. П. Гохштейн. Кинетическое уравнение необратимых реакций в осциллографической полярографии	60
Б. А. Кузнецов. Изучение водородного обмена ацетона и DBr , находящихся в газовой фазе, при помощи инфракрасных спектров	60
Н. М. Попов, В. И. Касаточкин и В. М. Лукьянович. Применение сверхбыстрых электронов для микродифракционного исследования структуры частиц сажи	60
С. З. Рогинский и Ю. Е. Синяк. Адсорбционная газовая радиография и ее применение к изучению промотированных катализаторов аммиачного синтеза	61

ГЕОГРАФИЯ

П. Д. Астапенко. О режиме ветра и температуры в нижней стратосфере над Антарктикой	61
К. К. Вотинцев. О распределении вод р. Селенги и оз. Байкал в летне-осенний период	62

А. И. Гусев и А. С. Запорожцева. О составе меловых осадков Ленского угленосного бассейна и особенностях их накопления	624
В. А. Зубаков. О наличии межледниковых условий в приенисейской Сибири в самбургское время	628
В. Н. Козеренко, А. А. Локерман и С. Н. Наумова. Новые данные о нижнепалеозойских отложениях Восточного Забайкалья	632
М. И. Ритенберг. Распределение мощностей угольных пластов в угленосной толще	636
В. Н. Сакс. К вопросу о распространении и стратиграфическом значении нижнемеловых белемнитов на севере Сибири	640

МИНЕРАЛОГИЯ

Т. А. Соседко. Нахodka миларита на Кольском полуострове	643
--	-----

ПЕТРОГРАФИЯ

Г. Г. Невойса. Минеральный состав табачных руд Керченского месторождения	647
---	-----

ГЕОХИМИЯ

Т. В. Дроздов и М. П. Емельянова. Внутрикомплексные соединения меди с гуминовыми кислотами	651
А. Б. Исаева. Молибден в осадках Охотского моря	655
Е. С. Тихомирова. К геохимии Fe, Mp, Р и «малых» элементов в сланцевосных отложениях нижнего волжского яруса Среднего Поволжья	659

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Ю. Розанов. Новые данные об археоциатах Горной Шории	663
--	-----

ЦИТОЛОГИЯ

Л. П. Липчина, О. К. Шиятая, Г. Г. Афанасьев и Н. М. Эмануэль. Подавление митотической активности раковых клеток человека в культуре тканей при воздействии ингибиторов свободно-радикальных реакций	667
---	-----

БИОФИЗИКА

Е. А. Пожидаев. Избыточная овуляция после рентгеновского облучения крыс	670
--	-----

БИОХИМИЯ

В. Л. Кретович и З. С. Каган. Биосинтез валина и ассимиляция аммония в проростках пшеницы	673
Р. С. Незлин. Выделение противогриппозных антител с помощью фиксированного на целлюлозе вируса гриппа	676
Г. П. Раменская, Г. П. Георгиев, Л. С. Мильман, В. Л. Мантьева и И. Б. Збарский. Фракционирование рибонуклеиновой кислоты цитоплазмы обработкой фенолом	680
М. А. Хенох, Е. А. Кузичева и В. Ф. Евдокимов. Действие γ -излучения Co^{60} на растворы сахарозы	684

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. Н. Герасимова-Навашина. Влияние температурных условий на ход эмбриологических процессов	688
---	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. Г. Завадская и Ф. Д. Сказкин. К вопросу о микроспорогенезе у ячменя при недостатке воды в почве и внесении азота в различные периоды его развития	692
---	-----

ФИТОПАТОЛОГИЯ

М. В. Горленко и Г. Д. Успенская. Биохимический метод определения паразитизма у грибов из рода <i>Stemphylium</i>	695
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

Е. Б. Бабский и Л. С. Ульянинский. Изменения сердечной деятельности при медленных ритмах электрической стимуляции сердца	697
Т. Н. Ловягина. Некоторые данные о влиянии метилтиоурацила на алиментарную гиперхолестеринемию у кроликов	701
Н. Д. Перумова и З. П. Жемкова. Материалы к изучению усвояемости S^{35} различными органами животных при введении ее в виде метионина и витамина В ₁ , по данным контактной радиографии	705

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Е. Д. Логачев. К вопросу о трофической функции кишечного эпителия трематод	709
	467

CONTENTS

MATHEMATICS

	Pages
R. A. Alexandrian. Operators generated by systems of Sobolev-type differential equations	471
K. M. Belov. Some remarks on the inflexibility of positive curvature surfaces having an edge	475
Iu. M. Berezanskii. Some examples of «nonclassical» boundary value problems for partial differential equations	478
J. P. Blank. Surfaces carrying ∞^2 conic nets	482
A. L. Brudno, A. L. Luntz. On the filtration of random sequences	485
A. M. Vasiliev. Invariant affine connectivities in homogeneous spaces	489
N. N. Vorobiev. Stable situations in coalition games	493
I. M. Gel'fand, M. I. Graev. Fourier transformation of rapidly decreasing functions on complex semisimple groups	496
D. F. Davidenko. Conversion of matrices by the method of parameter variation	500
N. N. Kuznetsov. Problem on the disintegration for a system of first degree quasilinear equations	503
D. Menshov. Summation of orthogonal series by linear methods	507
V. M. Millionshchikov. A contribution to the theory of differential equations $\frac{dx}{dt} f(x, t)$ in locally convex spaces	510
A. N. Tikhonov, A. A. Samarskii. Highly accurate homogeneous difference schemes	514
S. N. Chernikov. Contraction of systems of linear inequalities	518
V. P. Chistiakov. Transient phenomena in branching processes with n types of particles	522
Iu. A. Shashkin. Convergence of linear positive operators in the space of continuous functions	525

PHYSICS

A. B. Almazov. The spectrum of an ideal Fermi-gas in a lattice	529
D. A. Bochvar, N. P. Gambarian. A measure of the delocalization of an electron in an atomic molecular system	532
M. N. Bril'. An investigation of the temperature dependence of the fine structure of the main edge of titanium x-ray absorption spectra near Curie point in BaTiO_3	535
M. V. Vol'kenshtein, Al. M. El'iashevich. The influence of the solvent and specific nature of the addition of nucleotides upon the reduplication of DRA	538
S. B. Kormer, V. D. Urlin. Interpolation equations for the condition of metals at superhigh pressures	542
Pu Fu-chuoh. Approximate method for calculating the magnetization of an antiferromagnetic	546

GEOPHYSICS

N. Sh. Bibilashvili, V. F. Lapcheva, G. K. Sulakvelidze. Water store per cube meter in shower clouds in connection with shower precipitation forecast problems	549
--	-----

TECHNICAL PHYSICS

B. J. Lubov, A. L. Roitburd. Conditions for thermoelastic equilibrium and the influence of external loads on the orientation of crystals in martensite transformation	552
---	-----

CHEMISTRY

P. A. Akishin, V. P. Spiridonov. Electron diffraction study of boron oxide (B_2O_3) molecule structure	557
K. A. Andrianov, A. I. Petrashko. Reaction of alkylcyclosiloxanes with titanium tetrachloride	561
A. A. Berlin, Z. V. Popova, D. M. Ianovskii. The influence of polymeres with a system of conjugate bonds on the resistance of polyvinylchloride to heat and light	563
V. Kandyba, P. B. Kantor, R. M. Krasovitskaia, E. N. Fomichev. Determination of enthalpy and specific heat of beryllium oxide in the 1200—2820° K temperature range	566
K. A. Karasharli, P. G. Strelkov. Thermodynamic investigation of dicyclohexyl-dodecane diphenyldodecane and 1-phenyl-1-cyclohexyldodecane at low temperatures	568

	Pages
G. V. Kupinskaia, E. A. Shilov. The chlorine cation as a chlorination agent in aqueous solutions	570
Iu. G. Mamedaliev, M. R. Musaev. Production of methylpentadienes by the dehydration of dimeric propylene oxidation products	574
F. M. Perel'man. Representation of multicomponent systems by models.	578
A. D. Petrov, G. I. Nikishin, Iu. N. Ogibin. High-temperature condensation of tetrachlorethylene with aromatic hydrocarbons and olefines	580
V. E. Plushchev. Reversibility of the reaction between beta spodumene and potassium sulphate	584
A. V. Topchiev, M. V. Kurashev, J. M. Paushkin, I. F. Gavrilenko. Liquid-phase alkylation of benzene by propylene on aluminium silicate at +20° C, +50° C, and +80° C	587
PHYSICAL CHEMISTRY	
V. S. Babkin, L. S. Kozachenko. The mechanism of the predetonation propagation of flame in rough tubes	591
V. G. Berezkin, I. M. Kustanovich, L. S. Polak, N. J. Cherniak. Some features in the radiolysis kinetics of <i>n</i> -heptane within a wide range of doses	593
L. G. Ganichenko, M. M. Egorov, V. F. Kiselev, K. G. Krasil'nikov, G. S. Khodakov. The properties of the surface of highly dispersed quartz	597
A. J. Gochstein, J. P. Gochstein. Kinetic equation of irreversible reactions in oxillographic polarography	601
B. A. Kuznetsov. The use of infrared spectra in studying hydrogen exchange between acetone and DBr when in the gaseous phase	605
N. M. Popov, V. I. Kasatochkin, V. M. Lukianovich. The use of superfast electrons in microdiffraction studies of the structure of carbon black particles	609
S. Z. Roginskii, Iu. E. Siniak. Gas adsorption radiography and its application to the study of promoted catalysts in the synthesis of ammonia	612
GEOGRAPHY	
P. D. Astapenko. On wind and temperature conditions in the lower stratosphere over Antarctica	616
K. K. Votintsev. On the distribution of the waters of Selenga River in Lake Baikal, during summer and autumn	620
GEOLOGY	
A. I. Gusev, A. S. Zaporozhtseva. On the composition of cretaceous sediments of the Lena coal-bearing basin, and on the mode of their accumulation	624
V. A. Zubakov. On the existence of interglaciation conditions in Enisei-Siberia during the samburg time	628
V. N. Kozerenko, A. A. Lokerman, S. N. Naumova. Recent data on the lower paleozoic deposits of East Transbaikalia	632
M. I. Ritenbreg. Thickness distribution of coal seams in coal-bearing series	636
V. N. Saks. On the problem of the distribution and stratigraphic role of upper-cretaceous belemnites in the North of Siberia	640
MINERALOGY	
T. A. Sosedko. On finding milarite on Kola	643
PETROGRAPHY	
G. G. Nevoisa. The mineralogical composition of the Kerch tobacco-ores deposit	647
GEOCHEMISTRY	
T. V. Drozdova, M. P. Emel'ianova. Intracomplex compounds of copper with humic acids	651
A. B. Isaev. Molybdenum in the deposits of the Okhotsk Sea	655
E. S. Tikhomirova. A contribution to the geochemical study of Fe, Mn, P and «minor» elements in shistiferous deposits of the Lower Volga stage of the Middle Near Volga region	659
PALEONTOLOGY	
A. Iu. Rozanov. Recent data on the Archaeocyatha of the Shorian highland	663
CYTOTOLOGY	
L. P. Lipchina, O. K. Shiataia, G. G. Afanasiev, N. M. Emanuel'. Mitotic activity of cancerous cells suppressed in human tissue culture by inhibitors of free-radical reactions	667
	469

E. A. Pozhidaev. Upon surplus ovulation following the exposure of rats to x-ray treatment 670

BIOCHEMISTRY

V. L. Kretovich, Z. S. Kagan. Biosynthesis of valine and ammonium assimilation in wheat seedlings 673
 R. S. Nezlin. Isolation of antibodies endowed with a specific effect against influenza with the aid of influenza virus fixed on cellulose 676
 G. P. Ramenskaia, G. P. Georgiev, L. S. Mil'man, V. L. Mantieva, I. B. Zbarskii. Ribonucleic acid of cytoplasm fractionated with the aid of phenol treatment 680
 M. A. Khenokh, E. A. Kuzicheva, V. F. Evdokimov. The effect of γ -radiation of Co^{60} on saccharosa solutions 684

PLANT EMBRYOLOGY

E. N. Gerasimova-Navashina. The effect of temperature conditions on the run of embryonic processes 688

PLANT PHYSIOLOGY

I. G. Zavadskaya, F. D. Skazkin. Microsporogenesis in barley under conditions of waterdeficiency in soil and nitrogen supply at different periods of plant's development 692

PHITOPATHOLOGY

M. V. Gorlenko, G. D. Uspenskaia. A biochemical method for determining parasitism in fungi of the genus *Stemphylium* 695

PHYSIOLOGY

E. B. Babskii, L. S. Ul'ianinskii. Variations in cardiac activity caused by slow electric stimuli of the heart 697
 T. N. Loviagina. Certain data on the effect produced by methylthiouracil on the alimentary hypercholesterolemia in rabbits 701
 N. D. Perumova, Z. P. Zhemkova. Some contact radiographic data on the assimilability of sulphur introduced in the form of methionine and vitamin B₁ by organs of animals 705

PARASITOLOGY

E. D. Logachev. On the trophic function of intestine epithelium in Trematoda 709

ПОПРАВКИ

В статье Л. В. Даниловой «К вопросу о дифференциации сегментов в затылочной области у зародышей овцы (*Ovis aries*), помещенной в ДАН, т. 126, № 6, 1959 г., стр. 1390, строки 20—27 следует читать: «9-сомитные, так же как и старшие зародыши, имеют нормально сформированный передний сегмент, являющийся уже 2-м по счету или 1-м затылочным сегментом, в котором затем формируется миотом».

На стр. 1391, строки 28—29 следует читать:

«На 25 сутки 1-й миотом сокращается до нескольких миобластов и миофибрилл» и т. д.

В статье того же автора «Наблюдения над формированием миотомов у зародышей овцы (*Ovis aries karakul*), помещенной в ДАН, т. 127, № 2, 1959 г., обозначения в подписи к рис. 1 следует читать: 6 — 10-й сомит, ок. 10, об. 40 \times , в — 15-й сомит, ок. 10, об. 40 \times .

На стр. 475 строки 30—32 следует читать: «... превращения эпителиальных клеток в мезенхимные и наоборот происходят в случае многих других органогенезов (21)».

Р. А. АЛЕКСАНДРЯН

**ОБ ОПЕРАТОРАХ, ПОРОЖДЕННЫХ СИСТЕМАМИ
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТИПА С. Л. СОБОЛЕВА**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 18 XI 1959)

п. 1. Известно, что задача Коши в области неаналитических функций для линейных систем дифференциальных уравнений с частными производными типа С. В. Ковалевской, вообще говоря, не корректна, и в работе И. Г. Петровского ⁽¹⁾ выделен подкласс таких систем, названных им гиперболическими и параболическими, для которых задача Коши равномерно корректна. Вместе с тем оказывается, что существует некоторый класс систем, не являющихся системами типа С. В. Ковалевской, для которых задача Коши все же корректна. Типичная в упомянутом отношении система дифференциальных уравнений впервые систематически изучена С. Л. Соболевым в 1945 г. и подробно изложена в работе ⁽²⁾.

В этой работе для некоторого класса таких систем изучается задача, которая по постановке напоминает классические смешанные задачи, но по существу отличается от них, так как в ней начальные условия относятся только к одной группе функций, а граничные условия к другой. Рассматриваются также некоторые спектральные свойства операторов, которые порождаются этой задачей.

п. 2. Рассмотрим систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial^k V_i}{\partial t^k} = \sum_{j=1}^n \left\{ a_{i,j}(x) V_j + b_{i,j}(x) \frac{\partial P}{\partial x_j} \right\} \quad (i = 1, 2, \dots, n); \quad \sum_{i=1}^n \frac{\partial V_i}{\partial x_i} = 0, \quad (1)$$

где пространственные переменные $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ изменяются в некоторой ограниченной области D с достаточно гладкой границей Γ , а $t > 0$.

Предполагается, что $A(x) = \|a_{i,j}(x)\|$, $B(x) = \|b_{i,j}(x)\|$ — вещественные симметрические и гладкие в $\bar{D} = D + \Gamma$ матрицы, причем $B(x)$ — положительно-определенная, а $A(x)$ — ортогональная в каждой точке замкнутой области \bar{D} .

Задача (C) для системы (1) состоит в отыскании таких функций $P(t, x)$, $V_i(t, x)$ ($i = 1, 2, \dots, n$), которые удовлетворяют системе (1) и условиям:

$$V_i|_{t=0} = V_i^{(0)}(x),$$

$$\frac{\partial V_i}{\partial t} \Big|_{t=0} = V_i^{(1)}(x), \dots, \frac{\partial^{k-1} V_i}{\partial t^{k-1}} \Big|_{t=0} = V_i^{(k-1)}(x) \quad (i = 1, 2, \dots, n); \quad (2)$$

$$P|_{\Gamma} = 0, \quad t > 0. \quad (3)$$

Так как все дальнейшие рассуждения и построения при различных k совершенно одинаковы, то можно считать, например, что $k = 2$.

Лемма 1. Если $\mathbf{V}(t, x)$ и $P(t, x)$ удовлетворяют системе (1), то функция $P(t, x)$ удовлетворяет уравнению

$$\partial^2 L(P) / \partial t^2 + M(P) = 0, \quad (4)$$

где $L = -\operatorname{div} B(x) \operatorname{grad}$, $M = -\operatorname{div} A(x) B(x) \operatorname{grad}$.

п. 3. Пусть Ω — линейное многообразие достаточно гладких в \bar{D} соленоидальных векторов $\mathbf{V}(x)$, т. е. удовлетворяющих последнему уравнению системы (1). В линейном многообразии Ω определим скалярное произведение по формуле

$$(\mathbf{V}^{(1)}, \mathbf{V}^{(2)}) = \int_D B^{-1}(x) \mathbf{V}^{(1)}(x) \cdot \mathbf{V}^{(2)}(x) dx, \quad (5)$$

где $B^{-1}(x) = \|b_{i,j}^{-1}(x)\|$ — матрица, обратная по отношению к $B(x)$; поэтому норма, порождаемая скалярным произведением (5), эквивалентна норме пространства $\mathbf{L}(D)$. Замкнем линейное многообразие Ω в скалярном произведении (5) и получаемое при этом полное гильбертово пространство обозначим H . Структура пространства H описывается следующей леммой.

Лемма 2. Вектор-функция $\mathbf{V}(x)$ принадлежит пространству H тогда и только тогда, когда $\mathbf{V} \in \mathbf{L}_2(D)$ и

$$(\mathbf{V}, \operatorname{grad} \varphi)_0 = \int_D \sum_{i=1}^n V_i(x) \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} dx = 0, \quad \varphi(x) \in \Phi_0, \quad (6)$$

где Φ_0 — линейное многообразие гладких в \bar{D} функций, исчезающих на границе Γ .

Замкнем линейное многообразие Φ_0 в скалярном произведении, которое задается формулой

$$(u, v)_B = \int_D B(x) \operatorname{grad} u \cdot \operatorname{grad} v dx, \quad (7)$$

и пусть H_B — полученное таким образом полное гильбертово пространство. Пространство H_B тоже может быть описано леммой, которая является непосредственным следствием одной из теорем вложений С. Л. Соболева ⁽³⁾.

Лемма 3. Функция $\varphi(x)$ принадлежит H_B тогда и только тогда, когда $\varphi(x) \in W_2^{(1)}(D)$ и обращается в нуль на границе Γ в смысле теорем вложений С. Л. Соболева.

Пусть оператор \mathfrak{A} действует в Ω по формуле

$$\mathfrak{A}\mathbf{V} = A(x) \mathbf{V} + B(x) \operatorname{grad} P(x),$$

где $P(x)$ есть при заданном $\mathbf{V}(x) \in \Omega$ решение уравнения

$$L(P) = \operatorname{div} A(x) \mathbf{V}, \quad (8)$$

которое удовлетворяет граничному условию (3).

Таким образом, оператор \mathfrak{A} может быть записан также в виде $\mathfrak{A}\mathbf{V} = A(x) \mathbf{V} + B(x) \operatorname{grad} S\mathbf{V}$, где S — оператор, который каждому $\mathbf{V}(x) \in \Omega$ сопоставляет однозначно решение $P(x)$ краевой задачи (8), (3), принадлежащее, очевидно, Φ_0 .

Лемма 4. Существует постоянная $K_0 > 0$ такая, что для $\mathbf{V} \in \Omega$ $(S\mathbf{V}, S\mathbf{V})_B \leq K_0(\mathbf{V}, \mathbf{V})$.

Теорема 1. Оператор \mathfrak{A} является ограниченным и самосопряженным в гильбертовом пространстве H .

Рассмотрим следующую задачу Коши, в которой требуется найти в H траекторию $\mathbf{V}(t, x)$, удовлетворяющую операторному уравнению

$$d^2\mathbf{V}/dt^2 = \mathfrak{A}\mathbf{V} \quad (9)$$

и начальными условиям (2).

Теорема 2. Решение операторной задачи Коши (9), (2) существует при любых начальных данных из H , задается формулой

$$\mathbf{V}(t, x) = \sum_{p=0}^{\infty} \left\{ \frac{t^{2p}}{(2p)!} \mathfrak{A}^p \mathbf{V}^{(0)}(x) + \frac{t^{2p+1}}{(2p+1)!} \mathfrak{A}^p \mathbf{V}^{(1)}(x) \right\}$$

и удовлетворяет неравенству

$$\|\mathbf{V}(t, x)\| \leq e^t \sqrt{\|\mathfrak{A}\|} \max \{ \|\mathbf{V}^{(0)}(x)\|, \|\mathbf{V}^{(1)}(x)\| / \sqrt{\|\mathfrak{A}\|} \}.$$

Следствие. Если $\mathbf{V}(t, x)$ есть решение задачи Коши (9), (2), то $\mathbf{V}(t, x)$ и $P(t, x) = S\mathbf{V}(t, x)$ образуют решение задачи (С) для системы (1), причем граничное условие (3) выполняется в смысле леммы 3. Решение задачи (С) единствено и зависит непрерывно от начальных данных в метрике пространства H , равномерно по t в каждом конечном интервале.

п. 4. Пусть оператор Q определен на линейном многообразии Φ_0 по формуле $Qu = -L^{-1}Mu$, где L^{-1} — оператор, обратный к эллиптическому оператору L , соответствующий нулевым краевым условиям.

Теорема 3. Оператор Q является симметрическим и ограниченным на Φ_0 в скалярном произведении (7), поэтому можно считать его ограниченным и самосопряженным в пространстве H_B .

Замечание. Из теоремы 3 следует корректность постановки смешанной задачи, в которой требуется найти решение $P(t, x)$ уравнения (4), удовлетворяющее граничному условию (3) и начальным условиям $P|_{t=0} = \phi_0(x)$; $\partial P / \partial t|_{t=0} = \phi_1(x)$.

Исследование поведения решений как задачи (С), так и только что сформулированной смешанной задачи при больших t можно свести к изучению спектральных свойств операторов \mathfrak{A} и Q соответственно.

В следующем пункте рассмотрены некоторые спектральные свойства оператора \mathfrak{A} , общие для всего класса рассматриваемых систем.

п. 5. Пусть $N(\lambda)$ — совокупность точек области D , в которых $\det \|a_{i,j}(x) - \lambda \delta_{i,j}\| = 0$. Очевидно, $N(\lambda)$ — замкнутое подмножество области D , которое может, в зависимости от матрицы $A(x)$ и значения параметра λ , как быть пустым, так и совпадать с D . Предположим, для простоты, что ранг матрицы $A(x) - \lambda E$ всюду больше $n - 2$ при всех значениях λ . Матрицу $A(x)$ можно рассматривать как оператор, который каждому $\mathbf{V}(x) \in \mathbf{L}_2(D)$ сопоставляет вектор $A(x)\mathbf{V} \in \mathbf{L}_2$.

Лемма 5. Значение параметра $\lambda = \lambda_0$ является собственным значением оператора-матрицы $A(x)$, рассматриваемого во всем $\mathbf{L}_2(D)$, тогда и только тогда, когда $\text{mes } N(\lambda_0) > 0$.

Построим вектор-функцию $\mathbf{v}^{(0)}(x)$ следующим образом: в каждой точке $x \in N(\lambda_0)$ $A(x)\mathbf{v}^{(0)}(x) = \lambda_0 \mathbf{v}^{(0)}(x)$ и в этих точках $\mathbf{v}^{(0)}(x)$ имеет длину единица, а всюду вне $N(\lambda_0)$ положим $\mathbf{v}^{(0)}(x)$ равным нулю. Предположим, что $N(\lambda_0)$ представляет собой сумму не более чем счетного числа замкнутых подобластей $\overline{D_i^{(0)}}$ с кусочно-гладкими границами $\Gamma_i^{(0)}$ ($i = 1, 2, \dots$). Составим функцию $\mathbf{V}^{(0)}(x) = \alpha(x)\mathbf{v}^{(0)}$, где $\alpha(x)$ — некоторая скалярная функция.

Лемма 6. Вектор $\mathbf{V}^{(0)}(x)$ является собственным вектором оператора-матрицы $A(x)$, рассматриваемого в пространстве H , тогда и только тогда, когда $\alpha(x) \neq 0$, удовлетворяет внутри каждой из областей $D_i^{(0)}$ ($i = 1, 2, \dots$) уравнению

$$\sum_{k=1}^n v_k^{(0)}(x) \frac{\partial \alpha}{\partial x_k} + \operatorname{div} \mathbf{v}^{(0)}(x) \cdot \alpha = 0 \quad (10)$$

и обращается в нуль на тех частях границ $\Gamma_i^{(0)}$, которые принадлежат D .

Теорема 4. Значение параметра $\lambda = \lambda_0$ является собственным значением оператора-матрицы $A(x)$, рассматриваемого в пространстве H ,

тогда и только тогда, когда линии тока векторного поля $\mathbf{v}^{(0)}(x)$, исходящие из частей границ $\Gamma_i^{(0)}$ ($i = 1, 2, \dots$), принадлежащих области D , оставляют непокрытой подмножество положительной меры хотя бы одной из областей $D_i^{(0)}$.

Замечание. В условиях теоремы 4 соответствующее λ_0 собственное подпространство бесконечномерно.

Пусть λ_k ($k = 1, 2, \dots$) — все те значения параметра λ , при которых мы находимся в условиях теоремы 4, и пусть векторные поля $\mathbf{v}^{(k)}(x)$ построены для множеств $N(\lambda_k)$ совершенно так же, как выше было построено поле $\mathbf{v}^{(0)}(x)$ для множества $N(\lambda_0)$. Пусть Ω_A — линейное многообразие векторов $\mathbf{V}(x)$, представимых в виде конечной суммы $\mathbf{V}(x) = \sum_{(k)} \alpha_k(x) \mathbf{v}^{(k)}(x)$, где $\alpha_k(x)$ удовлетворяют внутри каждой из областей $D_i^{(k)}$ ($i = 1, 2, \dots$) уравнению (10) с заменой $\mathbf{v}^{(0)}(x)$ на $\mathbf{v}^{(k)}(x)$ и обращаются в нуль на частях $\Gamma_i^{(k)}$, принадлежащих области D . Очевидно, $\Omega_A \subset N$.

Лемма 7. Линейное многообразие Ω_A инвариантно относительно оператора \mathfrak{A} , и на нем оператор \mathfrak{A} совпадает с оператором-матрицей $A(x)$.

Пусть $H = H_A \oplus H_G$, где H_A — замыкание Ω_A в метрике H .

Лемма 8. Для того чтобы $\lambda = \lambda_0$ было собственным значением оператора \mathfrak{A} , рассматриваемого в подпространстве H_G , необходимо и достаточно, чтобы уравнение $\operatorname{div}(A + \lambda_0 E) B \operatorname{grad} u = 0$ обладало нетривиальным решением, исчезающим на границе Γ области D .

Теорема 5. Собственные значения оператора \mathfrak{A} , рассматриваемого в подпространстве H_G , совпадают с собственными значениями оператора Q в пространстве H_B .

Оказывается, что справедливо утверждение, которое существенно дополняет эту теорему. Пусть $\mathbf{V}^{(n)} \in H_G$ — последовательность гладких и нормированных векторов таких, что $\lim_{n \rightarrow \infty} \|\mathfrak{A}\mathbf{V}^{(n)} - \lambda_0 \mathbf{V}^{(n)}\| = 0$, и пусть $P_n(x) = S\mathbf{V}^{(n)}(x)$; тогда $\lim_{n \rightarrow \infty} \|QP_n - \lambda_0 P_n\|_B = 0$, между тем как $\|P_n\|_B$ не стремится к нулю. Обратно, пусть $\lim_{n \rightarrow \infty} \|QP_n - \lambda_0 P_n\|_B = 0$, $\|P_n\|_B = 1$; тогда доказывается, что, определив последовательность векторов $\mathbf{V}^{(n)}(x)$ по формуле $\mathbf{V}^{(n)}(x) = (A + \lambda_0 E) B(x) \operatorname{grad} P_n - B(x) \operatorname{grad}(QP_n - \lambda_0 P_n)$, будем иметь $\lim_{n \rightarrow \infty} \|\mathfrak{A}\mathbf{V}^{(n)} - \lambda_0 \mathbf{V}^{(n)}\| = 0$, т. е. имеет место следующая теорема:

Теорема 5 bis. Точки спектра оператора \mathfrak{A} , рассматриваемого в подпространстве H_G , совпадают с точками спектра оператора Q в пространстве H_B .

Таким образом, пространство H представимо в виде ортогональной суммы инвариантных относительно основного оператора \mathfrak{A} подпространств H_A и H_G . В подпространстве H_A оператор \mathfrak{A} совпадает с оператором-матрицей $A(x)$ и может быть, в основном, изучен путем рассмотрения некоторой системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Исследование спектральных свойств оператора \mathfrak{A} в подпространстве H_G по существу равносильно изучению однородной краевой задачи для общих дифференциальных операторов второго порядка с, вообще говоря, индефинитной квадратичной формой.

Эта заметка представляет собой, в некотором смысле, развитие работ ^(2, 4-6), которое потребовало новой методики.

Вычислительный центр
Академии наук АрмССР

Поступило
17 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Петровский, Бюлл. МГУ, в. 7 (1938). ² С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., 18, 3 (1954). ³ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ⁴ Р. А. Александриян, Диссертация, МГУ, 1949. ⁵ Р. А. Александриян, ДАН, 73, № 4, 7 (1950). ⁶ Р. А. Александриян, Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем., 10, № 1 (1957).

К. М. БЕЛОВ

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О НЕИЗГИБАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ
ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ КРИВИЗНЫ С КРАЕМ

(Представлено академиком П. С. Александровым 27 XI 1959)

Пусть дана поверхность положительной гауссовой кривизны K с краем. Предполагая, что она отнесена к изометрической системе координат, в которой линейный элемент представляется в виде

$$ds^2 = \Lambda(x, y)(dx^2 + dy^2),$$

запишем уравнения Гаусса — Петерсона — Кодации следующим образом:

$$\frac{\partial \Lambda w}{\partial z} + \frac{\partial \sqrt{K + |w|^2}}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

где $w(z) = 1/2(b_2^2 - b_1^2) + i b_1^2$; b_j^i — смешанные компоненты тензора II квадратичной формы; $z = x + iy$. Предположим, что радиус-вектор поверхности $r(x, y) \in D_{3, p}(\Gamma)$, $p > 2$ (1), где Γ — область определения метрики поверхности. Дифференцирование в (1) понимается в обобщенном по Соболеву смысле. Настоящая заметка посвящена изучению поведения функции $w(z)$ — решения уравнения (1) при непрерывных изгибаниях поверхности. Так как эта функция вместе с метрикой определяет вид поверхности, то единственность решения уравнения (1) при заданной функции $\Lambda(z)$ и при тех или иных условиях относительно решения означает однозначную с точностью до тривиальных преобразований определенность поверхности метрикой и этими условиями.

Пусть поверхность (Λ, w_1) подвергнута изгибу и преобразована таким образом в поверхность (Λ, w_2) . Составляя уравнение, которому удовлетворяет разность решений уравнения (1) $w^* = w_2 - w_1$, мы видим, что оно является равномерно эллиптическим однородным уравнением вида

$$\frac{\partial w^*}{\partial z} + \mu_1(z) \frac{\partial w^*}{\partial z} + \mu_2(z) \frac{\overline{\partial w^*}}{\partial z} + a(z) w^* = 0, \quad (2)$$

где μ_1 и μ_2 — измеримые в Γ функции; $a \in L_p(\Gamma)$, $p > 2$, если функции w_1 и w_2 принадлежат $D_{1, p}(\Gamma)$, $p > 2$; $|\mu_1| + |\mu_2| \leq \mu_0 < 1$, μ_0 — число. Следовательно, для $w^*(z)$ имеет место представление вида

$$w^*(z) = \Phi(\zeta(z)) e^{\varphi(z)},$$

где Φ — аналитическая в области $\zeta(\Gamma)$ функция; $\zeta(z)$ — некоторый гомеоморфизм плоскости z на плоскость ζ ; $\varphi(z)$ — ограниченная по модулю функция.

Отсюда следует

Лемма 1. Если решение уравнения (2) обращается в нуль в точках некоторого множества, имеющего предельную точку внутри Γ , то $w^*(z) = 0$ всюду.

Предположим, что Γ принадлежит классу $C_{\alpha, v_1 \dots v_k}^{(1)}$, $0 < \alpha \leq 1$, $v_i > 0$. Тогда имеет место

Лемма 2. Если $w^* = 0$ на некотором множестве контурных точек положительной линейной меры, то $w^* = 0$ всюду.

Пусть b — нормальная кривизна поверхности в некотором направлении, b_{\perp} — в перпендикулярном направлении. Назовем $E' = \frac{b - b_{\perp}}{2}$ эйлеровой разностью в данном направлении, а $K' = bb_{\perp}$ — кривизной в данном направлении. Если H — средняя кривизна поверхности, то $E' = \sqrt{H^2 - K'}$. Эйлерова разность и кривизна в направлении линий кривизны совпадают с обычными эйлеровой разностью и гауссовой кривизной. Легко получить формулу (2)

$$Aw = E' = i\sqrt{K' - K}, \quad (3)$$

где A — коэффициент, зависящий от направления.

Рассмотрим две изометричные поверхности положительной гауссовой кривизны F_1 и F_2 . Пусть на этих поверхностях в соответствующих точках и в двух фиксированных соответствующих направлениях равны эйлеровы разности и кривизны. Из формулы (3) следует тогда $w_1 = w_2$ в соответствующих точках. Из лемм 1 и 2 получаем следующие предложения:

Теорема 1. Если множества соответствующих точек поверхностей F_1 и F_2 , в которых $E'_1 = E'_2$ и $K'_1 = K'_2$, имеют предельные точки на этих поверхностях, то F_1 и F_2 конгруэнтны или симметричны.

Теорема 2. Если $E'_1 = E'_2$ и $K'_1 = K'_2$ на множествах положительной меры соответствующих точек края изометричных поверхностей F_1 и F_2 , то поверхности F_1 и F_2 конгруэнтны или симметричны.

Из этих теорем, в частности, следует аналог теоремы Бекуа, доказанной для бесконечно малых изгибаний: если закрепить сколь угодно малую дугу на поверхности положительной кривизны, поверхность не будет допускать непрерывных изгибаний. (Эта дуга может совпадать с частью края поверхности, а может лежать и на самой поверхности.) В самом деле, в этом случае вдоль дуги равны K_1 и K_2 — пространственные кривизны дуг на F_1 и F_2 , и кручения x_1 и x_2 . Следовательно, вдоль дуги $b_1 = b_2$. Отсюда следует $E'_1 = E'_2$ и $K'_1 = K'_2$ в направлении дуги.

Заметим еще, что поверхность с закрепленным краем неизгибаема. Полностью закрепить край означает одновременно фиксировать на краю функции E' и K' в направлении края. Из работы (2) следует, что для достижения того же результата достаточно фиксировать на краю одну из этих функций. Из теорем 1 и 2 следует, что для достижения той же цели достаточно фиксировать E' и K' на сколь угодно малой дуге края. Кроме того, отсюда же следует, что теоремы работы (2) верны и тогда, когда условия, фигурирующие в них, заданы не на краю, а на произвольной замкнутой жордановой кривой из класса $C_{\alpha, v_1 \dots v_k}^1$, лежащей на самой поверхности. В этом случае такое условие можно рассматривать как краевое условие для части поверхности, лежащей внутри этой кривой. Из однозначной определенности этой части следует затем однозначная определенность всей поверхности.

Теорема 3. Пусть дана поверхность F_1 , содержащая множество омбилических точек, имеющее предельную точку внутри поверхности. Если соответствующие по изометрии точки поверхности F_2 являются омбилическими, то F_1 и F_2 конгруэнтны или симметричны.

Теорема 4. Пусть на краю поверхности F_1 лежит множество омбилических точек положительной линейной меры. Если соответствующие точки изометричной поверхности F_2 являются омбилическими, то поверхности конгруэнтны или симметричны.

Это означает, например, что при изгибаии сколь угодно малого участка куска сферической поверхности изгибание распространяется на всю

поверхность, и эйлерова разность $\sqrt{H^2 - K}$ становится везде отличной от нуля, за исключением разве лишь множества точек поверхности, не имеющего на ней предельных точек, либо множества граничных точек нулевой меры.

Теорему 4 можно рассматривать как усиление теоремы 5 ⁽²⁾, где утверждается однозначная определенность поверхности положительной кривизны, край которой состоит из омбилических точек.

В заключение пользуясь случаем выразить благодарность И. Н. Векуа и Н. В. Ефимову за внимание к моей работе и полезные советы.

Математический институт
им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
13 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Векуа, Обобщенные аналитические функции, 1959. ² К. М. Белов, ДАН, 127, № 2, 239 (1959).

Ю. М. БЕРЕЗАНСКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ «НЕКЛАССИЧЕСКИХ»
КРАЕВЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 XI 1959)

В заметке приводятся доказательства энергетических неравенств и тем самым устанавливается существование слабых решений краевых задач для некоторых классов уравнений в частных производных, мало изученных с этой точки зрения. Методика получения неравенств является развитием приема, примененного в ⁽¹⁾ (пример 4).

1°. Рассмотрим в ограниченной области G n -мерного пространства E_n линейное дифференциальное выражение \mathcal{L} r -го порядка с комплексно-значными достаточно гладкими коэффициентами; \mathcal{L}^+ — формально сопряженное выражение, Γ — граница G . Как и в ⁽¹⁾, введем граничные условия: под функциями, удовлетворяющими определенным граничным условиям (гр), будем понимать подпространство соболевского пространства W_2^r , содержащее W_2^r — замыкание в метрике финитных (т. е. анулирующихся в полоске вблизи Γ) функций из W_2^r . Это подпространство мы обозначим $W_2^r(\text{гр})$. Подпространство $W_2^r(\text{гр})^+$, отвечающее сопряженным граничным условиям, введем как совокупность функций v из W_2^r таких, что $(\mathcal{L}[u], v)_0 = (u, \mathcal{L}^+[v])_0$ для любой $u \in W_2^r(\text{гр})$ ($(f, g)_0$ — скалярное произведение в L_2). От граничных условий (гр) требуется, чтобы $(\text{гр})^{\perp\perp} = (\text{гр})$.

Введем отрицательную норму (см. ⁽²⁻⁴⁾). Именно, предположим, что некоторое плотное в L_2 линейное множество H^+ образует относительно нового скалярного произведения $(u, v)_+$ гильбертово пространство, при этом $\|u\|_0 \leq \|u\|_+$. Нетрудно показать, что всякий линейный непрерывный функционал $l(u)$ в H^+ можно реализовать в виде $l(u) = (\alpha, u)_0$, где α — элемент некоторого гильбертова пространства H^- — пространства с отрицательной нормой. Ясно, что H^- состоит из определенного типа обобщенных функций $H^- \supseteq L_2$. Мы будем в дальнейшем рассматривать только такие положительные нормы $\|u\|_+$, для которых $H^+ \supseteq W_2^r$.

2°. Пусть H^+ и $H^{+,*}$ — два пространства с положительными нормами. При помощи теоремы Хана — Банаха легко показывается, что выполнение неравенства

$$\|\mathcal{L}^+[v]\|_0 \geq c \|v\|_{+,*} \quad (c > 0, v \in W_2^r(\text{гр})^+) \quad (1)$$

влечет разрешимость краевой задачи $\mathcal{L}[u] = f \in H^{-,*}$, $u \in (\text{гр})$ в слабом смысле, т. е. влечет существование такой $u \in L_2$, что $(u, \mathcal{L}^+[v])_0 = (f, v)_0$ для всех $v \in W_2^r(\text{гр})^+$. Мы будем называть граничные условия (гр) корректными (ср. ⁽⁵⁾, гл. 7), если наряду с неравенством (1) выполняется неравенство

$$\|\mathcal{L}[u]\|_0 \geq c \|u\|_+ \quad (u \in W_2^r(\text{гр})). \quad (2)$$

Если окажется, что слабое решение входит в W_2^r , то оно входит и в $W_2^r(\text{гр})$, $f \in L_2$ и $\mathcal{L}[u] = f$. Неравенство (2) показывает, что рассматрива-

мая задача имеет единственное решение, непрерывно зависящее от правой части, т. е. что она корректна. В общем случае корректность краевых условий означает лишь существование слабого решения и единственность и непрерывную зависимость от f гладкого решения. На вопросах гладкости слабых решений мы здесь останавливаться не будем.

3°. Получение неравенств (1)–(2) просто в случае дефинитности полилинейной формы, отвечающей \mathcal{L} . Ниже мы наметим один путь их вывода без этого допущения, который в ряде случаев приводит к цели.

Пусть

$$\mathcal{L}[u] = \sum_{|\alpha| \leq r} a_\alpha D^\alpha u$$

$$\left(D^\alpha - i^{-|\alpha|} D_1^{\alpha_1} \dots D_n^{\alpha_n}, D_j = \frac{\partial}{\partial x_j}, \alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n), |\alpha| = \alpha_1 + \dots + \alpha_n \right) \quad (3)$$

выражение с постоянными коэффициентами, $\mathcal{L}(\xi) = \sum a_\alpha \xi^\alpha$ ($\xi^\alpha = \xi_1^{\alpha_1} \dots \xi_n^{\alpha_n}$). Положим $\mathcal{L}^{(\beta)}(\xi) = D^\beta \mathcal{L}(\xi)$ и через $\mathcal{L}^{(\beta)}[u]$ обозначим соответствующее дифференциальное выражение. Хёрмандер показал (6), что на финитных в G функциях справедливо неравенство

$$\|\mathcal{L}[u]\|_0 \geq c \|\mathcal{L}^{(\beta)}[u]\|_0 \quad (4)$$

для любого дифференцирования D^β . Принимая $\sum \|\mathcal{L}^{(\beta)}[u]\|_0^2$ в качестве $\|u\|_+^2$, мы получим из (4) неравенство типа (2).

Покажем теперь, как получать неравенства типа (4) для более широких, чем финитные, классов функций. Прежде всего заметим, что (4) на $\overset{0}{W}_2$ можно просто получить не при помощи преобразования Фурье, как это сделано в (6), а обычным интегрированием по частям (при $r \leq 2$ это замечено автором, в общем случае — Л. П. Нижником). Доказательство сводится к тому, что интеграл $\int_G x_k \mathcal{L}[u] \overline{\mathcal{L}^{(k)}[u]} dx$, где $\mathcal{L}^{(k)}$ построено по $\partial/\partial \xi_k$, путем интегрирования по частям преобразуется в интеграл $\int_G x_k \overline{\mathcal{L}^{(k)}[u]} \mathcal{L}^{(k)}[u] dx$. В полученном тождестве обязательно появляется член $\int_G |\mathcal{L}^{(k)}[u]|^2 dx$, который, если применить индукцию по порядку выражения \mathcal{L} , и дает возможность получить оценку (4) с $\mathcal{L}^{(\beta)} = \mathcal{L}^{(k)}$, а значит и с любым $\mathcal{L}^{(\beta)}$.

Пусть теперь u не финитна. Проведем упомянутое преобразование, дописывая всюду интегралы по Γ . Для того чтобы получить (4), будем накладывать такие граничные условия на u , чтобы все эти интегралы аннулировались или стали дефинитными требуемого знака. В результате получим искомые граничные условия, зависящие как от \mathcal{L} , так и от Γ . Отметим, что подобная процедура обычно приводит к жестким условиям на $u|_\Gamma$, ее для каждого отдельного класса уравнений следует модернизировать. Как будет видно из дальнейшего, ее можно применять и к некоторым уравнениям с переменными коэффициентами.

После этих общих замечаний перейдем к рассмотрению конкретных классов уравнений. Мы ограничимся случаем $r \leq 2$ и тремя типами уравнений.

4°. Пусть \mathcal{L} — формально самосопряженное выражение вида (3), $r = 2$. Предположим, что в матрице $\|a_{jk}\|$ коэффициентов, стоящих при $D_j D_k u$ в \mathcal{L} , $a_{11} \neq 0$ и $a_{1j} = a_{j1} = 0$ при $j \neq 1$. Пусть G — цилиндр с образующей, параллельной Ox_1 , и основаниями Γ_ℓ вида $x_1 = 0$ и Γ_p вида $x_1 = c > 0$; G_6 — его боковая поверхность. Применяя описанную в пункте 3° про-

цедуру, получим для граничных условий $v|_{\Gamma_6 \cup \Gamma_L} = 0$, $v|_{\Gamma_B} = \frac{\partial v}{\partial x_1} \Big|_{\Gamma_B} = 0$ неравенство (1) с

$$\|v\|_{+, *}^2 = \int_G \left(|v|^2 + \left| \frac{\partial v}{\partial x_1} \right|^2 \right) dx. \quad (5)$$

Переходя к сопряженным граничным условиям, получим теорему:

Теорема 1. Пусть на Γ нет кусков характеристик рассматриваемого дифференциального выражения \mathcal{L} . Границная задача $\mathcal{L}[u] = f$, $u|_{\Gamma_6 \cup \Gamma_L} = 0$, $u|_{\Gamma_B}$ снято имеет слабое решение при любой $f \in H^-$, где H^- построено по положительной норме (5).

5°. Рассмотрим уравнение смешанного типа, обобщающее уравнение Чаплыгина. Именно, пусть $\mathcal{L}[u] = \sum_{j, k=1}^2 D_j (a_{jk}(x) D_k u) + \sum_{j=1}^2 a_j(x) D_j u + a(x) u$ задано в двумерной области G , ограниченной кусочно-гладкой кривой; G пересекает ось Ox_1 . Предположим, что коэффициенты \mathcal{L} достаточно гладки и таковы, что в области $G_9 = G \cap \{x_2 > 0\}$ $\sum a_{jk}(x) \xi_j \xi_k \geq \varepsilon |\xi_2|^2$ ($\varepsilon > 0$) и $a(x)$ достаточно отрицательно, а в области $G_\Gamma = G \cap \{x_2 < 0\}$ они непрерывно переходят в коэффициенты выражения $k(x_2) D_1^2 + D_2^2$. Здесь $k(x_2)$ непрерывна в $[-h, 0]$ и непрерывно дифференцируема в $[-h, 0]$, причем $k(x_2) < 0$, $k'(x_2) > 0$ в $[-h, 0]$, $\lim_{x_2 \rightarrow 0} k(x_2) / k'(x_2) = 0$ и (k, k') суммируема в $[-h, 0]$ (h обозначает столь большое число, что G лежит в полу平面ости $x_2 \geq -h$). Кроме того, предположим, что выполняется условие Ф. И. Франкля: $2(k/k')' + 1 \geq \delta > 0$ ($x_2 \in [-h, 0]$). Область G при $x_2 > 0$ ограничена произвольной кривой Γ_B , которая в точках A_L и A_R подходит к оси Ox_1 . При $x_2 < 0$ граница состоит из двух дуг γ_L и γ_R , выходящих из A_L и A_R соответственно и имеющих уравнения $x_2 = \alpha_L(x_1)$, $x_2 = \alpha_R(x_1)$, где $\alpha_L \geq 0$, $\alpha_L' < (-k)^{-1/2}$; $\alpha_R \leq 0$, $|\alpha_R'| < (-k)^{-1/2}$. Дуги замыкаются двумя кусками Γ_L и Γ_R характеристик. Эти дуги могут сходить к точкам, тогда мы получим обычную область для уравнения типа Трикоми. Развивая прием пункта 3°, можно доказать теорему:

Теорема 2. Пусть \mathcal{L} и G указанного типа. Границные условия $u|_{\Gamma_B \cup \Gamma_L \cup \gamma_L \cup \gamma_R} = 0$, $u|_{\Gamma_B}$ снято корректны, причем в качестве положительной нормы в неравенстве (1) берем норму

$$\|v\|_{+, *}^2 = \int_G |v|^2 dx + \int_{G_9} \sum_{j, k=1}^2 a_{jk}(x) D_k v \overline{D_j v} dx + \int_{\Gamma_B} |V - k D_1 v + D_2 v|^2 dx,$$

а в неравенстве (2) такую же норму, только в последнем интеграле знак + заменен на -. Краевая задача $\mathcal{L}[u] = f$ с указанным граничным условием имеет слабое решение для любой $f \in H^-$.

Заметим, что как \mathcal{L} , так и G могут быть взяты несколько более общего вида. Изложенные в этом пункте факты тесно связаны с работами (7) и (8), § 18.

6°. Для изложения дальнейшего примера полезно заметить, что методика получения неравенств типа (2) обобщается на некоторые уравнения относительно вектор-функций $u(x)$ со значениями в гильбертовом пространстве. Так, пусть H — гильбертово пространство со скалярным произведением (f, g) ; через \mathfrak{H} обозначим гильбертово пространство вектор-

функций $u(t)$ ($t \in [0, T]$) со значениями в H , $(u, v)_0 = \int_0^T (u(t), v(t)) dt$ —

скалярное произведение в \mathfrak{H} . На $u(t)$ определим дифференциальное

выражение $\mathcal{L}[u] = du/dt - A(t)u$, где производная понимается в сильном смысле, а $A(t)$ — линейный оператор в H с областью определения $\mathfrak{D}(A(t))$. Обозначим $\mathfrak{D}(\mathcal{L})$ совокупность таких $u(t) \in \mathfrak{H}$, для которых $u(t) \in \mathfrak{D}(A(t))$ и $\mathcal{L}[u] \in \mathfrak{H}$. Нетрудно показать, что если для всех t $\operatorname{Re}(A(t)u, u) \geq 0$ и $u \in \mathfrak{D}(A(t))$, то для $u(t) \in \mathfrak{D}(\mathcal{L})$, удовлетворяющих условию $u(T) = 0$, выполняется неравенство $\|\mathcal{L}[u]\|_0 \geq c\|u\|_0$. Отсюда можно получить следующий факт, связанный с недавними исследованиями Г. Е. Шилова (9):

Теорема 3. Пусть A — самосопряженный оператор в H с разложением единицы $E(\Delta)$; $\mathcal{L} = d/dt - A$, $\mathcal{L}^+ = -d/dt - A$. Для функций $u(t) \in \mathfrak{D}(\mathcal{L})$ рассматриваются граничные условия (гр) $u(0) \in E([0, +\infty))H$, $u(T) \in E((-\infty, 0))H$; для $v(t) \in \mathfrak{D}(\mathcal{L}^+)$ — сопряженные условия (гр)⁺ $v(0) \in E((-\infty, 0))H$, $v(T) \in E([0, +\infty))H$. Эти граничные условия корректны в том смысле, что выполняются неравенства

$$\|\mathcal{L}[u]\|_0 \geq c\|u\|_0, \quad \|\mathcal{L}^+[v]\|_0 \geq c\|v\|_0.$$

Из второго неравенства следует существование слабого решения краевой задачи $\mathcal{L}[u] = f \in \mathfrak{H}$, $u \in (\text{гр})$, т. е. существование такой $u \in \mathfrak{H}$, что для любой $v \in \mathfrak{D}(\mathcal{L}^+)$, $v \in (\text{гр})^+$ выполняется соотношение $(u, \mathcal{L}^+[v])_0 = (f, v)_0$.

7°. В теореме 3 (как и в утверждении, ей предшествовавшем) в качестве A можно брать самосопряженный оператор, порожденный неэллиптическим дифференциальным выражением; это приведет к неклассическим краевым задачам. Для доказательства самосопряженности A можно воспользоваться результатами заметки (10), в которой приведены соответствующие факты для ультрагиперболических выражений в конечной области (см. также (11) для неограниченной области). Мы приведем лишь следующий пример (ср. (5), гл. 7). Рассмотрим дифференциальное выражение $\mathcal{L} = D_1 + D_2^2 - D_3^2$ для $(x_1, x_2, x_3) \in G = [0, \pi] \times [0, \pi] \times [0, \pi]$. Через Γ_L и Γ_R обозначим левое и правое основания параллелепипеда G , — его боковая поверхность.

Теорема 4. Для указанных \mathcal{L} и G следующие граничные условия корректны: $u|_{\Gamma_L} = 0$; $u|_{\Gamma_L} \perp \sin \mu_2 x_2 \cdot \sin \mu_3 x_3$, где целые μ_2 и μ_3 таковы, что $\mu_2^2 - \mu_3^2 < 0$; аналогично $u|_{\Gamma_R} \perp \sin \mu_2 x_2 \cdot \sin \mu_3 x_3$, $\mu_2^2 - \mu_3^2 \geq 0$ (перпендикульность означает ортогональность в $L_2([0, \pi] \times [0, \pi])$). В неравенствах (1) и (2) в качестве положительной нормы берется норма в L_2 . Краевая задача $\mathcal{L}[u] = f$ с указанными граничными условиями имеет слабое решение при любой $f \in L_2$.

Институт математики
Академии наук УССР

Поступило
25 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. М. Березанский, ДАН, **126**, № 6 (1959). ² Р. Д. Лах, Comm. Pure and Appl. Math., **8**, № 4 (1955); Сборн. пер. Математика, **1**, № 1 (1957).
³ Ю. М. Березанский, ДАН, **122**, № 6 (1958). ⁴ Г. И. Кац, ДАН, **119**, № 1 (1958). ⁵ А. А. Дезин, Усп. матем. наук, **14**, № 3 (1959). ⁶ Л. Хермандр, в теории общих дифференциальных операторов с частных производных, ИЛ, 1959. ⁷ С. С. Могавет, Comm. Pure and Appl. Math., **11**, № 3 (1958). ⁸ К. О. Гриедихс, Comm. Pure and Appl. Math., **11**, № 3 (1958). ⁹ Г. Е. Шилов, Докл. на сессии конф. по функциональному анализу, Баку, 1959. ¹⁰ Ю. М. Березанский, кр. матем. журн., **11**, № 3 (1959). ¹¹ Л. П. Нижник, ДАН, **124**, № 3 (1959).

Я. П. БЛАНК

О ПОВЕРХНОСТЯХ, НЕСУЩИХ ∞^2 КОНИЧЕСКИХ СЕТЕЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 1 XII 1959)

Поверхность Петерсона, т. е. поверхность, несущая коническую сеть, допускает параметризацию

$$x_i = A_i(u) + B_i(v) \quad (i = 1, 2, 3, 4). \quad (1)$$

Коническая сеть порождается парой кривых

$$x_i = \frac{dA_i}{du}, \quad x_i = \frac{dB_i}{dv}, \quad (2)$$

образованных вершинами конусов сети.

Поверхности переноса составляют тот частный случай поверхности Петерсона, когда кривые, порождающие сеть, — несобственные ($A'_4 = B'_4 = 0$). С. Ли (1) доказал, что поверхности переноса, несущие ∞^1 сетей переноса, порождаются пучком кривых второго порядка.

Целью настоящей заметки служит доказательство следующего аналога теоремы Ли.

Теорема. *Поверхности Петерсона, несущие ∞^2 конических сетей, порождаются парами кривых, расположенных на поверхностях второго порядка, принадлежащих одному пучку, причем на каждой поверхности пучка расположено ∞^1 пар этих кривых.*

Доказательство. В статьях (2, 3) было установлено, что поверхности, несущие ∞^2 конических сетей, исчерпываются, с точностью до коллизий (вещественных или мнимых), следующими типами:

$$1^0. \quad zx = ty^n. \quad 2^0. \quad \frac{z}{t} = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{y}{x}. \quad (3)$$

$$3^0. \quad x^3 + yt^2 - xzt = 0, \quad 4^0. \quad \frac{z}{t} = \frac{y}{x} + \lg \frac{x}{t}$$

Внеся в уравнения этих поверхностей вместо координат их параметрические выражения по формулам (1), получим уравнения, содержащие неизвестные функции $A_i(u)$, $B_i(v)$. Решение этих функциональных уравнений можно представить следующей таблицей:

Тип	Канонические представления поверхности Петерсона
1 ⁰	$au - \beta v, \frac{\alpha}{v} - \frac{\beta}{u}, \frac{a}{v^n} - \frac{b}{u^n}, au^n - bv^n$
2 ⁰	$a(\sin v - \sin u) - b(\cos v + \cos u), a(\cos u - \cos v) - b(\sin u + \sin v),$ $\alpha(u + v) + \beta(u^2 - v^2), 2\beta(u - v) + 2\alpha$
3 ⁰	$a(u^2 - v^2) + b(u + v), a(u^4 - v^4) + 2b(u^3 + v^3) + a(u^2 - v^2) + \beta(u + v),$ $2a(u^3 - v^3) + 3b(u^2 + v^2) + \alpha(u - v) + \beta, a(u - v) + b$
4 ⁰	$\frac{a}{v} - \frac{b}{u}, \frac{\beta}{u} - \frac{\alpha}{v} + \frac{a}{v} \lg v - \frac{b}{u} \lg u,$ $\beta v - au + bv \lg v - au \lg u, au - bv$

В случае 1⁰ кривые, порождающие сеть:

$$\begin{aligned} \alpha, \quad \frac{\beta}{u^2}, \quad \frac{nb}{u^{n+1}}, \quad nau^{n-1}, \\ \beta, \quad \frac{\alpha}{v^2}, \quad \frac{na}{v^{n+1}}, \quad nbv^{n-1}, \end{aligned}$$

расположены на поверхностях второго порядка пучка

$$\alpha\beta zt = abn^2xy$$

и определяются пересечением этих поверхностей с поверхностями

$$\begin{aligned} a\beta^n zx^n &= bx^n ty^n, \\ b\alpha^n zx^n &= a\beta^n ty^n. \end{aligned}$$

При $b\alpha^n = a\beta^n$ кривые лежат на самой поверхности 1⁰ и служат ее асимптотическими линиями (непрямолинейными).

В случае 2⁰ кривые, порождающие сеть:

$$\begin{aligned} b \sin u - a \cos u, \quad -a \sin u - b \cos u, \quad \alpha + 2\beta u, \quad 2\beta, \\ a \cos v + b \sin v, \quad a \sin v - b \cos v, \quad \alpha - 2\beta v, \quad -2\beta, \end{aligned}$$

расположены на поверхностях второго порядка пучка

$$4\beta^2(x^2 + y^2) = (a^2 + b^2)t^2$$

и определяются пересечением этих поверхностей с поверхностями

$$\frac{z}{t} = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{y}{x} \pm \left(\frac{\alpha}{2\beta} - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{b}{a} \right).$$

При $\frac{\alpha}{2\beta} = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{b}{a}$ кривые лежат на самом геликоиде 2⁰ и служат его асимптотическими линиями (непрямолинейными).

Сети переноса геликоида получаются при $\beta = 0$.

В случае 3⁰ (поверхность Кейли 3-го порядка) кривые, порождающие сеть:

$$\begin{aligned} 2au + b, \quad 4au^3 + 6bu^2 + 2au + \beta, \quad 6au^2 + 6bu + \alpha, a, \\ 2av - b, \quad 4av^3 - 6tv^2 + 2av - \beta, \quad 6av^2 - 6bv + \alpha, a, \end{aligned}$$

расположены на поверхностях второго порядка пучка

$$a^2(3x^2 - 2zt) = (3b^2 - 2a\alpha)t^2$$

и определяются пересечением этих поверхностей с поверхностями

$$a^3(x^3 + yt^2 - xzt) \pm (ab\alpha - a^2\beta - b^2)t^2 = 0.$$

При $ab\alpha - a^2\beta - b^2 = 0$ кривые расположены на самой поверхности 3⁰ и служат ее асимптотическими линиями (непрямолинейными).

Сети переноса поверхности Кейли получаются при $a = 0$.

В случае 4⁰ кривые, порождающие сеть:

$$\begin{aligned} \frac{a}{u^2}, \quad \frac{b \lg u - b - \beta}{u^2}, \quad -a \lg u - a - \alpha, \quad a, \\ \frac{a}{v^2}, \quad \frac{a \lg v - a - \alpha}{v^2}, \quad -b \lg v - b - \beta, \quad b, \end{aligned}$$

расположены на поверхностях второго порядка пучка

$$xz + yt + \left(\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} + 2 \right) xt = 0$$

и определяются пересечением этих поверхностей с поверхностями

$$\frac{z}{t} = \frac{y}{x} + \lg \frac{x}{t} \pm \left(\frac{\alpha}{a} - \frac{\beta}{b} + \lg \frac{b}{a} \right).$$

При $\frac{\alpha}{a} - \frac{\beta}{b} + \lg \frac{b}{a} = 0$ кривые расположены на самой поверхности 4^0 и служат ее асимптотическими линиями (непрямолинейными).

В случаях 1^0 и 4^0 одну из поверхностей второго порядка пучка можно принять за абсолют пространства Лобачевского; следовательно, эти поверхности осуществляют гиперболический аналог поверхностей переноса с ∞^1 сетей переноса, в том смысле, что они несут ∞^1 сопряженных сетей, составленных из цилиндрических линий (линий касания поверхности с линейчатой, образованной параллелями Лобачевского).

В работе ⁽⁴⁾ эти поверхности определялись коэффициентами обеих дифференциальных форм. Здесь мы имеем их уравнения в конечном виде.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. Lie, Geometrie der Berührungstransformationen, Leipzig, 1896.
² Я. П. Бланк, ДАН, 64, № 6 (1949). ³ Я. П. Бланк, Зап. матем. отд. физ.-матем. фак. Харьковск. гос. унив. и Харьковск. матем. общ., 23, 113 (1952). ⁴ Я. П. Бланк, Там же, 25, 35 (1957).

А. Л. БРУДНО и А. Л. ЛУНЦ

К ФИЛЬТРАЦИИ СЛУЧАЙНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ

(Представлено академиком А. А. Благонравовым 10 X 1959)

1. Рассмотрим случайную функцию $u(t)$, которая измеряется в дискретные моменты времени $\dots, t_{n+2}, t_{n+1}, t_n$ (момент t_{k+1} предшествует моменту t_k ; t_n — момент последнего измерения). Измерения содержат случайные ошибки ξ_k , так что доставляют значения

$$v_k \equiv v(t_k) = u(t_k) + \xi_k.$$

В ряде практических задач, связанных с применением дискретных управляющих машин, требуется по результатам измерений v ($k = n, n+1, n+2, \dots$) найти наилучшее приближение к величине $u_n = u(t_n)$. При этом существенно, какой объем памяти и сколько действий требуются для вычислений.

В качестве примера таких задач укажем на определение скорости ветра u на американских бомбардировщиках: по результата измерений через равные промежутки времени скорости ветра u_k постоянно (и рекуррентно) вычисляется величина

$$s_n = \frac{31}{32} s_{n+1} + \frac{1}{32} v,$$

которая и принимается за приближенное значение u .

Решения рассматриваемых задач могут быть различными в зависимости от известных свойств случайной функции $u(t)$.

Ниже приводятся решения для случая броуновского движения, когда $u(t)$ имеет случайные приращения с математическим ожиданием, равным нулю (теорема 1), и для случая, когда $u(t)$ является суммой двух функций — одной, имеющей случайные приращения, и другой со случайными вторыми разностями (теорема 2). Теорема 3 имеет негативное значение — она показывает невозможность обобщения теоремы 1 на случай более слабый, чем в теореме 2: не существует наилучшего решения задачи об определении положения броуновской частицы в потоке с постоянной (неизвестной) скоростью.

2,1. Пусть значения u_i

$$\dots, u_2, u_1, u_0$$

имеют случайные приращения ζ_i , так что

$$u_i = u_{i+1} + \zeta_i.$$

Значения u_i измеряются с ошибками ξ_i , так что измерение доставляет результат

$$v_i = u_i + \xi_i.$$

Предполагается, что ζ_i и ξ_i — независимые случайные величины с математическим ожиданием, равным нулю:

$$M\zeta_i = M\xi_i = 0,$$

и постоянными дисперсиями

$$\mathbf{D}^2\zeta_i = D_1^2, \quad \mathbf{D}^2\xi_i = D_2^2.$$

Требуется найти линейную функцию $f(\{v_i\})$ от результатов измерений v_i , обладающую следующими свойствами:

а) при любом фиксированном (но неизвестном) значении u_0 математическое ожидание Mf должно равняться u_0 :

$$Mf(\{v_i\}) = u_0;$$

б) среди всех функций, обладающих свойством а), искомая функция f должна иметь минимальную дисперсию \mathbf{D}^2f :

$$\mathbf{D}^2f(\{v_i\}) = M[f(\{v_i\}) - u_0]^2.$$

2.2. Теорема 1. Решением задачи, поставленной в п. 2.1, является функция

$$f = (1 - \lambda) \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i v_i, \quad (1)$$

где λ определяется из уравнения

$$\frac{\lambda}{(1 - \lambda)^2} = \frac{\mathbf{D}^2\xi}{\mathbf{D}^2\zeta}, \quad \text{т. е. } \lambda = \delta - \sqrt{\delta^2 - 1}; \quad \delta = 1 + \frac{\mathbf{D}_1^2}{2\mathbf{D}_2^2}.$$

При этом $\mathbf{D}^2f = (1 - \lambda) \mathbf{D}^2\xi = \frac{\lambda}{1 - \lambda} \mathbf{D}^2\zeta$.

Замечание 1. Из теоремы 1 следует, что наилучшие приближения f_n к величинам u_n находятся по известным результатам предшествующих измерений $\{v_i\}$ ($i = n, n+1, \dots$) из рекуррентной формулы

$$f_n = \lambda f_{n+1} + (1 - \lambda) v_n,$$

так как $f_k = (1 - \lambda) \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i v_{k+i}$ (см. (1)).

Замечание 2. В случае $\mathbf{D}^2\zeta \ll \mathbf{D}^2\xi$, когда функция u меняется мало, а измерения грубы, число λ близко к 1, и

$$1 - \lambda \approx \sqrt{\mathbf{D}^2\zeta / \mathbf{D}^2\xi}, \quad \mathbf{D}^2f \approx \sqrt{\mathbf{D}^2\zeta \cdot \mathbf{D}^2\xi}.$$

3.1. Рассмотрим теперь случай, когда каждое u_i ,

$$\dots, u_2, u_1, u_0,$$

есть сумма величин h_i и k_i ,

$$u_i = h_i + k_i$$

где k_i — величина с независимыми случайными приращениями (первыми разностями) ζ_i :

$$k_i - k_{i+1} = \zeta_i, \quad \text{т. е. } k_i = k_{i+1} + \zeta_i,$$

а h_i — величина с независимыми случайными вторыми разностями η_i :

$$h_i - h_{i+1} = z_i, \quad z_i - z_{i+1} = \eta_i.$$

Пусть значения u_i измеряются с ошибкой ξ_i , так что результат измерения

$$v_i = u_i + \xi_i.$$

Пусть, далее, η_i , ζ_i и ξ_i — независимые случайные величины с математическим ожиданием

$$\mathbf{M}\eta_i = \mathbf{M}\zeta_i = \mathbf{M}\xi_i = 0$$

постоянными дисперсиями

$$\mathbf{D}^2\eta_i = D_1^2, \quad \mathbf{D}^2\zeta_i = D_2^2, \quad \mathbf{D}^2\xi_i = D_3^2,$$

Требуется найти линейную функцию $f_0 = f(\{v_i\})$ от результатов $\{v_i\}$ измерений, обладающую следующими свойствами:

а₁) при любых фиксированных (неизвестных) значениях u_0 и u_1 , математическое ожидание f_0 должно равняться u_0 :

$$\mathbf{M}[f(\{v_i\})] = u_0;$$

б₁) среди всех функций, обладающих свойством а₁), искомая функция должна иметь наименьшую дисперсию

$$\mathbf{D}^2f(\{v_i\}) = \mathbf{M}[f(\{v_i\}) - u_0]^2.$$

3.2. Прежде чем формулировать теорему 2, дающую решение этой задачи, сделаем замечания о величинах D_1^2 и D_3^2 и введем необходимые обозначения.

Заметим, что можно считать $D_3^2 \neq 0$, так как в случае $D_3^2 = 0$, очевидно, $v_0 = u_0$. Далее, будем считать $D_1^2 \neq 0$; случай $D_1^2 = 0$ рассматривается в теореме 3.

Обозначим

$$d_1 = \frac{D_1^2}{D_3^2}, \quad d_2 = \frac{D_2^2}{D_3^2}.$$

Обозначим, далее, через β_1 и β_2 те два из четырех корней уравнения

$$\beta^4 - (4 + d_2)\beta^3 + (6 + 2d_2 + d_1)\beta^2 - (4 + d_2)\beta + 1 = 0,$$

одули которых меньше единицы. Легко видеть, что при сделанном предположении $D_1^2 \neq 0$ такие корни β_1 и β_2 всегда существуют.

Теорема 2. Решением задачи, поставленной в п. 3.1, при условиях $d_1^2 \neq 0$, $D_3^2 \neq 0$, $d_2^2 \neq 4d_1$ является функция

$$f_0 = f(\{v_i\}) = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_2(1 - \beta_1) - \beta_1(1 - \beta_2)} \sum_{n=0}^{\infty} [(1 - \beta_1)^2 \beta_1^{n-1} - (1 - \beta_2)^2 \beta_2^{n-1}] v_n. \quad (2)$$

случае $d_2^2 = 4d_1$ задача не имеет однозначного решения.

Из теоремы 2 легко получить рекуррентные соотношения для вычисления наилучшего приближения f_n к величине u_n . Именно, в случае действительных β_1 и β_2 (что соответствует $d_2^2 > 4d_1$) f_n может быть получено как сумма

$$f_n = A_n + B_n,$$

где A_n и B_n — величины, вычисляемые рекуррентно:

$$A_n = \beta_1 A_{n+1} + \delta_1 v_n, \quad B_n = \beta_2 B_{n+1} + \delta_2 v_n; \quad (3)$$

здесь

$$\delta_1 = \frac{\beta_2(1-\beta_1)^2}{\beta_2(1-\beta_1)-\beta_1(1-\beta_2)}, \quad \delta_2 = \frac{\beta_1(1-\beta_2)^2}{\beta_2(1-\beta_1)-\beta_1(1-\beta_2)}.$$

В случае $d_2^2 < 4d_1$, когда β_1 и β_2 — комплексно сопряженные, $\beta_1 = a+ib$, $\beta_2 = a-ib$, удобно пользоваться формулами, в которых f_n рекуррентно вычисляется одновременно с вспомогательной величиной g_n :

$$f_n = af_{n+1} - bg_{n+1} + cv_n, \quad g_n = bf_{n+1} + ag_{n+1} - dv_n; \quad (4)$$

здесь

$$c = 1 + a - 2(a^2 + b^2), \quad d = b + 2\frac{1-a}{b}(a^2 + b^2 - a).$$

Так как $|\beta_1| < 1$ и $|\beta_2| < 1$, то формулы (3), так же как и формулы (4), обеспечивают устойчивый счет; ошибки вычислений не накапливаются, влияние величин v_{n+k} , A_{n+k} и B_{n+k} в формулах (3), (соответственно v_{n+k} , f_{n+k} и g_{n+k} в формулах (4)) стремится к нулю при $k \rightarrow \infty$.

Теорема 2 допускает обобщение на случай, когда u_i есть сумма конечного числа s величин со случайными первыми, вторыми, ..., s -мы разностями.

4. Пусть значения u_i

$$\dots, u_2, u_1, u_0$$

удовлетворяют всем требованиям, изложенным в п. 2.1, за исключением условия $M\zeta_i = 0$, которое мы теперь заменим требованием, чтобы среднее значение ζ_i было постоянной величиной:

$$M\zeta_i = C.$$

Существенно иметь в виду, что величину C мы предполагаем неизвестной заранее.

Теорема 3. Не существует функции

$$f = \sum_{i=0}^{\infty} a_i v_i$$

от результатов $\{v_i\}$ измерения величин u_i ($i = 0, 1, 2, \dots$), удовлетворяющей условиям а) и б) п. 2.1, если $M\zeta_i$ — неизвестная постоянная.

Заметим, что если известно лишь конечное число значений v_i ($i = 0, 1, 2, \dots, n$), то функция

$$f = \sum_{i=0}^n a_i v_i,$$

удовлетворяющая условиям а) и б) п. 2.1 при $M\zeta_i = C$, может быть найдена. Однако совокупность предельных значений $\{a_i(n)\}$ при $n \rightarrow \infty$ уже не удовлетворяет условиям задачи.

Институт электронных управляемых машин
Академии наук СССР

Поступило
6 IX 1959

А. М. ВАСИЛЬЕВ

ИНВАРИАНТНЫЕ АФФИННЫЕ СВЯЗНОСТИ В ОДНОРОДНЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком П. С. Александровым 27 XI 1959)

В настоящей работе строится и изучается более общий, чем в работе ⁽¹⁾, класс инвариантных аффинных связностей в однородных пространствах с группой движений G и стационарной подгруппой g в предположении, что g оснащена и не является максимальной подгруппой группы G .

1. В этом пункте и в п. 2 приводится ряд определений и результатов, необходимых для понимания работы (см. также ⁽¹⁾).

Подгруппа g группы Ли G называется оснащенной, если она не содержит нетривиального нормального делителя группы G и если в алгебре Ли \hat{G} группы G выделено подпространство H , инвариантное относительно подгруппы g^* присоединенной группы, соответствующей подгруппе g группы G и такое, что $\hat{g} + H = \hat{G}$, $\hat{g} \cap H = 0$, где \hat{g} — подалгебра, отвечающая g . Если базисные левоинвариантные формы группы G ω^a , ω^i выбрать так, чтобы уравнения $\omega^a = 0$ определяли \hat{g} , а уравнения $\omega^i = 0$ — подпространство H , то структурные уравнения примут вид (ср. ⁽²⁾)

$$D\omega^a = C_{ib}^a [\omega^i \omega^b] + \frac{1}{2} C_{ab}^a [\omega^d \omega^b],$$

$$D\omega^i = \frac{1}{2} C_{kl}^i [\omega^k \omega^l] + \frac{1}{2} C_{db}^i [\omega^d \omega^b].$$

Обозначим через $d_t \omega$ выражение $dt \cdot d(\omega / dt)$. Уравнения

$$d_t \omega^a = C_{ib}^a \omega^i \omega^b + \frac{1}{2} \gamma_{db}^a \omega^d \omega^b \quad (1)$$

определяют канонически параметризованные геодезические линии в полнене определенной аффинной связности однородного пространства G/g . Связность будет инвариантной, если $\gamma_{db}^a = \text{const}$ и

$$\gamma_{fb}^a C_{id}^f + \gamma_{df}^a C_{ib}^f - \gamma_{db}^a C_{if}^a = 0.$$

Уравнения

$$d_t \omega^a = \xi C_{ib}^a \omega^i \omega^b, \quad d_t \omega^i = 0 \quad (2)$$

определяют при $\xi = \text{const}$ в группе G геодезические линии определенной аффинной связности без кручения Γ_ξ , инвариантной относительно группы $G_\xi \times g_{\text{пр}}$, т. е. всех левых сдвигов группы G и всех ее правых сдвигов, определяемых элементами подгруппы g . Эти геодезические являются траекториями группы $G_\xi \times g_{\text{пр}}$.

Пусть подгруппа g_0 группы G содержится в g и оснащена, причем ее оснащающее пространство H_0 содержит H . Тогда всякой связности Γ_ξ с геодезическими (2) соответствует определенная инвариантная связность Γ_ξ в пространстве G/g_0 . Если g_0 — стационарная подгруппа точки M этого пространства, то геодезические связности Γ_ξ , проходящие через M ,

являются естественными проекциями геодезических связности Γ_ξ , касающихся подпространства H_0 .

2. Пусть в группе Ли G задана последовательность n подгрупп $g_{(\lambda)}$, оснащенных подпространствами H_λ , причем $G \supset g_{(1)} \supset \dots \supset g_{(n)}$ и $H_1 \subset \dots \subset H_n \subset \hat{G}$. Выбирая левоинвариантные формы $\omega^a, \omega^{i_\lambda}$ ($\lambda = 1, \dots, n$) таким образом, чтобы уравнения $\omega^a = 0, \omega^{i_\nu} = 0$ ($\nu < \lambda$) определяли подгруппу $g_{(\lambda)}$, а уравнения $\omega^{i_\mu} = 0$ ($\mu \geq \lambda$) — подпространство H_λ , получим структурные уравнения в виде

$$D\omega^a = C_{i_\lambda b}^a [\omega^{i_\lambda} \omega^b] + 1/2 C_{db}^a [\omega^d \omega^b],$$

$$D\omega^{i_\lambda} = C_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} [\omega^{k_\mu} \omega^{l_\lambda}] + 1/2 C_{k_\nu l_\nu}^{i_\lambda} [\omega^{k_\nu} \omega^{l_\nu}] + 1/2 C_{db}^{i_\lambda} [\omega^d \omega^b],$$

где $\lambda = 1, \dots, n$; $\mu > \lambda$; $\nu \leq \lambda$. Уравнения

$$d_t \omega^a = \xi_\lambda C_{i_\lambda b}^a \omega^{i_\lambda} \omega^b, \quad (3)$$

$$d_t \omega^{i_\lambda} = \xi_\mu \lambda C_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} \omega^{k_\mu} \omega^{l_\lambda}$$

задают на группе G при любых постоянных ξ_λ, ξ_μ геодезические линии определенной аффинной связности без кручения, инвариантной относительно группы $G_\lambda \times g_{(n)\text{пр}}$. В работе ⁽¹⁾ дана геометрическая характеристика геодезических линий некоторого n -параметрического семейства связностей этого типа. В настоящей работе то же делается для произвольных связностей с геодезическими (3).

3. В этом пункте изложено основное построение, приводящее к желаемым результатам.

Рассмотрим пространство группы G как однородное пространство с группой движений $G_\lambda \times g_{(1)\text{пр}}$. Стационарной подгруппой единичной точки будет группа $g_{(1)}$ всех внутренних автоморфизмов, порождаемых элементами подгруппы $g_{(1)}$. Инвариантные формы θ^{i_λ} группы $g_{(1)\text{пр}}$ можно выбрать так, чтобы $g_{(1)}$ определялась уравнениями $\omega^a = 0, \bar{\omega}^{i_\lambda} = 0$, где $\bar{\omega}^{i_\lambda} = \omega^{i_\lambda} - \theta^{i_\lambda}$.

Рассмотрим в пространстве группы $G_\lambda \times g_{(1)\text{пр}}$:

- систему Пфаффа $\omega^{i_\lambda} = h_\lambda \bar{\omega}^{i_\lambda}$;
- систему дифференциальных уравнений

$$d_t \omega^a = \gamma_{i_\lambda b}^a \omega^{i_\lambda} \omega^b + 1/2 \gamma_{db}^a \omega^d \omega^b, \quad (b_1)$$

$$d_t \omega^{i_\lambda} = \gamma_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} \omega^{k_\mu} \omega^{l_\lambda}, \quad (b_2)$$

$$d_t \theta^{i_\lambda} = \delta_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} \theta^{k_\mu} \theta^{l_\lambda}; \quad (b_3)$$

- систему уравнений

$$d_t \omega^a = C_{i_\lambda b}^a \theta^{i_\lambda} \omega^b + \Gamma_{i_\lambda b}^a \bar{\omega}^{i_\lambda} \omega^b + 1/2 \Gamma_{db}^a \omega^d \omega^b,$$

$$d_t \bar{\omega}^{i_\lambda} = C_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} (\theta^{k_\mu} \bar{\omega}^{l_\lambda} - \theta^{l_\lambda} \bar{\omega}^{k_\mu}) + C_{k_\nu l_\nu}^{i_\lambda} \theta^{k_\nu} \bar{\omega}^{l_\nu} + \Gamma_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} \bar{\omega}^{k_\mu} \bar{\omega}^{l_\lambda},$$

где величины $h, \gamma, \delta, \Gamma$ — постоянные и $\mu > \lambda$.

Отметим, что система а) инвариантна относительно всех левых сдвигов группы $G_\lambda \times g_{(1)\text{пр}}$ и относительно ее правых сдвигов, порожденных элементами подгруппы $g_{(n)}$ группы $g_{(1)}$, соответствующей подгруппе $g_{(n)}$ группы G .

Потребуем теперь, чтобы: 1) всякая интегральная кривая системы б), удовлетворяющая системе а) в некоторой своей точке, удовлетворяла ей тождественно; 2) всякая параметризованная кривая, удовлетворяющая а)

b), удовлетворяла также a) и с), и наоборот. Для этого необходимо достаточно, чтобы выполнялись условия

$$h_\lambda(h_\lambda - 1) \left\{ h_\mu \gamma_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} - (h_\mu - 1) \delta_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} \right\} = 0 \quad (4)$$

чтобы величины Γ определялись из условий

$$\begin{aligned} \Gamma_{db}^a &= \gamma_{db}^a, \quad \Gamma_{i_\lambda b}^a = h_\lambda \gamma_{i_\lambda b}^a + (1 - h_\lambda) C_{i_\lambda b}^a; \\ \Gamma_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} &= \begin{cases} (h_\lambda - h_\mu) C_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} + h_\mu \gamma_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} & \text{при } h_\lambda \neq 0, \\ -h_\mu C_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} + (h_\mu - 1) \delta_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} & \text{при } h_\lambda = 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (5)$$

Будем рассматривать пространство группы G как базисное пространство расслоения группы $G_\lambda \times g_{(1)\text{пр}}$ левыми смежными классами по подгруппе $g_{(1)}$.

Всякая параметризованная кривая группы G может рассматриваться как проекция некоторой кривой пространства $G_\lambda \times g_{(1)\text{пр}}$, удовлетворяющей системе a). Действительно, выбирая в окрестности произвольной точки параметры $u^a, u^{i_\lambda}, v^{i_\lambda}$ так, чтобы u^a, u^{i_λ} были интегралами системы $u^a = 0, \omega^{i_\lambda} = 0$, задаваясь уравнениями $u^a = u^a(t), u^{i_\lambda} = u^{i_\lambda}(t)$ и подставляя их в a), получим для определения v^{i_λ} систему обыкновенных дифференциальных уравнений, которая, очевидно, имеет решения. Аналогично доказывается, что всякая кривая пространства G является проекцией кривой пространства $G_\lambda \times g_{(1)\text{пр}}$, вдоль которой $\theta^{i_\lambda} = 0$. Сравнивая равнения с) и (1), заметим, что с) являются уравнениями геодезических ий аффинной связности пространства G (в качестве группы движений взята $G_\lambda \times g_{(1)\text{пр}}$, а в качестве оснащающего пространства $\theta^{i_\lambda} = 0$). Значит, всякая линия, имеющая ту же проекцию в пространство G , что и некоторое решение системы с), сама является решением этой системы. В частности, общие решения систем a) и с) имеют те же проекции на G , то и линии, вдоль которых

$$\begin{aligned} d_t \omega^a &= \Gamma_{i_\lambda b}^a \omega^{i_\lambda} \omega^b + \frac{1}{2} \Gamma_{db}^a \omega^d \omega^b, \\ d_t \omega^{i_\lambda} &= \Gamma_{k_\mu l_\lambda}^{i_\lambda} \omega^{k_\mu} \omega^{l_\lambda}, \end{aligned} \quad (6)$$

Γ определяются из (5). Иными словами, (6) являются уравнениями проекций общих решений a), b) на G в базисе форм $\omega^a, \omega^{i_\lambda}$.

Заметим теперь, что уравнения (6), как и вообще все уравнения вида (b₁), (b₂), сохраняют свою структуру, если вместо группы $g_{(1)}$ рассматривать группу $g_{(2)}$, т. е. отнести формы ω^{i_λ} к разряду форм ω^a . Будем теперь рассматривать пространство $G_\lambda \times g_{(2)\text{пр}}$ и в нем систему вида a) новыми параметрами $h_{1\lambda}$ ($\lambda = 2, \dots, n$). Дополним уравнения (6) уравнениями вида (b₃) относительно инвариантных форм группы $g_{(2)\text{пр}}$ так, чтобы коэффициенты уравнений были связаны с (6) условиями вида (4). Поступая с полученной системой так, как выше с уравнениями a), b), придем к уравнениям того же вида, что и уравнения (6), но зависящим от большего числа параметров. Те же построения можно провести дальше при помощи подгрупп $g_{(3)}, \dots, g_{(n)}$, получая каждый раз системы уравнений, зависящие от все большего числа параметров.

4. Пусть исходная система (b₁), (b₂) имеет вид (3). Будем получать из этой системы новые, как это указано в п. 3, беря всякий раз в качестве дополнительных уравнений (b₃) уравнения того же строения (3) группе $g_{(\lambda)}$ с подгруппами $g_{(\mu)}$, $\mu > \lambda$. Очевидно, это всегда можно

сделать, не противореча условиям вида (4). Тогда и все вновь полученные уравнения при любом выборе входящих в них параметров будут уравнениями вида (3). В частности, можно исходить из уравнений геодезических связности Картана группы G , т. е. полагать вначале правые части уравнений $(b_1), (b_2)$ равными нулю. Пользуясь системами вид a) с $h_\lambda \neq 0, h_{1\lambda} \neq 0, \dots$, получим семейство уравнений вида (3), зависящее от $n(n+1)/2$ параметров, т. е. от того же числа, что и все семейство (3) при произвольных $\xi_\lambda, \xi_{\mu\lambda}$. Более точный подсчет показывает, что, допуска для $h_\lambda, h_{1\lambda}, \dots$ и нулевые значения, можно на этом пути получить любую систему вида (3).

Тем самым мы получаем геометрическую характеристику решения системы (3), т. е. геодезических линий соответствующих связностей. Действительно, в п. 1 указана геометрическая характеристика этих линий при $n = 1$. Применим индукцию по числу n подгрупп и будем считать изученными решения систем вида (3) при числе подгрупп $\leq n-1$. Тогда как следует из предыдущего, решения подобной системы для случая подгрупп получаются многократным применением: 1) рассмотрения прямых произведениях $G_\lambda \times g_{(\lambda)\text{пр}}$ линий, проекции которых в прямые множители G_λ и $g_{(\lambda)\text{пр}}$ уже изучены; 2) выделения из всех таких линий в полне определенного подсемейства и 3) проектирования выделенных линий в пространство G как в базисное пространство расслоения группы $G_\lambda \times g_{(\lambda)\text{пр}}$ смежными классами по подгруппе $g_{(\lambda)}$.

5. Пусть подгруппа g_0 группы G содержится в $g_{(n)}$ и оснащена подпространством $H_0 \supset H_n$. Тогда всякая связность с геодезическими (3) определяет связность без кручения в пространстве G/g_0 , геодезическая которой находится с геодезическими (3) в том же отношении, что и у связностей Γ_ξ и Γ_ξ в п. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Васильев, Изв. высш. учебн. зав., Математика, № 2(9), 41 (1959).

² П. К. Рашевский, Тр. семинара по векторн. и тензорн. анализу, 9, 49 (1952).

Н. Н. ВОРОБЬЕВ

УСТОЙЧИВЫЕ СИТУАЦИИ В КОАЛИЦИОННЫХ ИГРАХ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 27 XI 1959)

Под коалиционными играми понимаются игры такого типа, в которых некоторые группы (коалиции) игроков обладают интересами, присущими этим группам как таковым. Выигрыш группы понимается как количественно измеренное осуществление поставленной перед этой группой цели, и разделению между игроками, участниками этой группы, не подлежит. (Заметим, что такая характеристика коалиционных игр не вполне соответствует их описанию, приведенному автором в обзорной статье ⁽¹⁾).

Один из простейших вариантов теории коалиционных игр («игры коалиционеров») был рассмотрен в заметке ⁽²⁾, определения и обозначения которой будут предполагаться известными. Отметим сразу же, что модель каждой игры коалиционеров можно построить в рамках некоторой бескоалиционной игры. Поэтому, опираясь только на теорему Нэша ⁽³⁾, можно доказать (и притом без использования аппарата согласованных семейств мер и марковских мер ⁽²⁾) следующее усиление теоремы З заметки ⁽²⁾.

Теорема 1. Всякая коалиционная игра («игра коалиционеров») имеет смешанные ситуации равновесия, в которых индивидуальные стратегии игроков независимы. При этом можно потребовать, чтобы множество K в определении ситуации равновесия было пустым.

Целью настоящей заметки является изложение нового варианта теории коалиционных игр. Все множества вида S_i ($i \in I$) будут предполагаться конечными, а все подмножества S_K ($K \subset I$) — измеримыми для всякой рассматриваемой далее меры μ_K на S_K .

1. Пусть \mathbb{K} — комплекс подмножеств множества I . Согласованное семейство мер μ_K на $S_{\mathbb{K}} = \{S_K\}_{K \in \mathbb{K}}$ называется внутренним, если при любых $K \in \mathbb{K}$ и $f_K \in S_K$ имеет место $\mu_K(f_K) > 0$. Множество всех внутренних согласованных семейств мер на $S_{\mathbb{K}}$ обозначим через $W(S_{\mathbb{K}})$.

Теорема 2. Существует такое топологическое отображение φ множества $W(S_{\mathbb{K}})$ в евклидово пространство E соответствующей размерности, что все условные вероятности вида $\mu_{R \cup K}(f_R | f_K)$ оказываются равномерно непрерывными на всем образе $\varphi W(S_{\mathbb{K}})$ функциями семейства μ_K в смысле метрики E , а замыкание $\varphi W(S_{\mathbb{K}})$ в E гомеоморфно замкнутому шару соответствующей размерности.

2. Возьмем произвольные $K \subset L \subset I$ и будем говорить, что на S_L задан случайный переход $\pi(L | K)$, если для любых $R \subset L$, $N \subset K$, $x \in S_R$, $y \in S_N$ определены числа $\pi_{R, N}^{L, K}(x | y)$, удовлетворяющие следующим условиям:

1⁰. При любых фиксированных $N \subset K$ и $y \in S_N$

$$\pi_{R, N}^{L, K}(x | y), \quad R \subset L, \quad x \in S_R,$$

представляет собой согласованное семейство мер на $\{S_R\}_{R \subset L}$.

2⁰. Для любых $R \subset L$, $x \in S_R$, $N \subset K$, $y \in S_N$, как только $x_{N \cap R} = y_{N \cap R}$

$$\pi_{R, N}^{L, K}(x | y) = \pi_{R \setminus N, N}^{L, K}(x_{R \setminus N} | y).$$

3⁰. При любых $N_1, N_2 \subset K$, для которых $N_1 \cap N_2 = \Lambda$, и произвольных $R \subset L$, $x \in S_R$, $y \in S_N$ имеет место

$$\pi_{R, N}^{L, K}(x | y) = \sum_{z \in S_{N_2}} \pi_{R, N_1 \cup N_2}^{L, K}(x | y \times z) \pi_{N_1 \cup N_2, N_1}^{N_1 \cup N_2, N_1}(x \times y | x).$$

Случайные переходы $\pi'(L_1 | K_1)$ и $\pi''(L_2 | K_2)$, называются согласованными, если для любых $R \subset L_1 \cap L_2$, $N \subset K_1 \cap K_2$, $x \in S_R$, $y \in S_N$

$$\pi_{R, N}^{L_1, K_1}(x | y) = \pi_{R, N}^{L_2, K_2}(x | y).$$

Множество всех упорядоченных пар подмножеств I вида $\langle K, L \rangle$, где $K \subset L \in \mathfrak{K}$, обозначим через $\Phi_{\mathfrak{K}}$, а множество всех упорядоченных пар $\langle K, I \rangle$, где $K \in \mathfrak{K}$ — через $\Psi_{\mathfrak{K}}$. Под $\pi(\Phi_{\mathfrak{K}})$ будем понимать систему случайных переходов вида $\pi(L | K)$, где $\langle K, L \rangle \in \Phi_{\mathfrak{K}}$. Аналогично определяется система $\pi(\Psi_{\mathfrak{K}})$.

Согласованная система $\pi(\Psi_{\mathfrak{K}})$ называется продолжением согласованной системы $\pi(\Phi_{\mathfrak{K}})$, если каждый случайный переход из $\pi(\Psi_{\mathfrak{K}})$ согласован с каждым случайнм переходом из $\pi(\Phi_{\mathfrak{K}})$.

Теорема 3. Для того чтобы каждая система вида $\pi(\Phi_{\mathfrak{K}})$ имела продолжение, необходимо и достаточно, чтобы комплекс \mathfrak{K} был регулярным.

Далее под $\pi(\Psi_{\mathfrak{K}})$ будет пониматься некоторое фиксированное продолжение $\pi(\Phi_{\mathfrak{K}})$, называемое марковским.

3. Для каждого $\mu_{\mathfrak{K}} \in W(S_{\mathfrak{K}})$ (а также для каждого $\varphi \in \varphi W(S_{\mathfrak{K}})$) условные вероятности вида $\mu_{R \cup K}(f_R | f_K)$ ($R \cup K \in \mathfrak{K}$) определяют некоторую систему случайных переходов вида $\pi(\Phi_{\mathfrak{K}})$. Ввиду равномерной непрерывности этих вероятностей соответствие точек из $\varphi W(S_{\mathfrak{K}})$ системам случайных переходов можно по непрерывности распространить на замыкание этого множества $\overline{\varphi W(S_{\mathfrak{K}})}$. Все получаемые так системы случайных переходов назовем реализуемыми.

Теорема 4. Реализуемость каждой системы случайных переходов распознается при помощи ограниченного числа элементарных операций.

4. Пусть I — множество игроков; \mathfrak{K} — регулярное семейство коалиций (\mathfrak{K} есть регулярный комплекс подмножеств I); S_i при любом $i \in I$ — множество (чистых) стратегий игрока i . Элементы S_K ($K \in \mathfrak{K}$) назовем чистыми коалиционными стратегиями, а элементы S_I — чистыми ситуациями. Пусть, далее, $\tilde{\mathfrak{K}} \subset \mathfrak{K}$, а $H_{\tilde{K}}$ ($\tilde{K} \in \tilde{\mathfrak{K}}$) — функции принимающие вещественные значения на S . Эти значения называются выигрышами коалиции \tilde{K} в соответствующей ситуации.

Систему

$$\Gamma = \langle I, \mathfrak{K}, \{S_i\}_{i \in \mathfrak{K}}, \tilde{\mathfrak{K}}, \{H_{\tilde{K}}\}_{\tilde{K} \in \tilde{\mathfrak{K}}} \rangle \quad (1)$$

будем называть коалиционной игрой.

Система

$$\Gamma^* = \langle I, \mathfrak{K}, \{S_i^*\}_{i \in \mathfrak{K}}, \tilde{\mathfrak{K}}, \{H_{\tilde{K}}^*\}_{\tilde{K} \in \tilde{\mathfrak{K}}} \rangle$$

называется смешанным расширением игры (1), если S_K^* ($K \in \mathfrak{K}$) есть множество всех реализуемых систем случайных переходов вид

$\pi(\Phi_{I_K})$ (I_K означает комплекс всех подмножеств множества K). Все реализуемые марковские продолжения $\pi(\Psi_{\mathfrak{K}})$ согласованных систем случайных переходов вида $\pi(\Phi_{\mathfrak{K}})$, состоящих из систем вида $\pi(\Phi_{I_K})$ ($K \in \mathfrak{K}$), назовем уточненными ситуациями Γ^* , а входящие в их состав меры $\pi(\cdot | f_\Lambda)$ на S_I — ситуациями. Функция выигрыша $H_{\widetilde{K}}^*$ в Γ^* определяется как математическое ожидание

$$H_{\widetilde{K}}^*(\pi) = \sum_{f_I \in S_I} H_{\widetilde{K}}(f_I) \pi(f_I | f_\Lambda).$$

Если π — некоторая уточненная ситуация Γ^* , то при $K \in \mathfrak{K}$ и $f_K \in S_K$ под $\pi \| f_K$ будем понимать ситуацию (т. е. меру на S_I), для которой при любом $f'_I \in S_I$

$$(\pi \| f_K)(f'_I) = \pi(f'_I | f_K).$$

Рассмотрим некоторое отображение φ комплекса $\widetilde{\mathfrak{K}}$ в \mathfrak{K} , при котором $\widetilde{K} \cup \varphi \widetilde{K} \in \mathfrak{K}$ и $\widetilde{K} \cap \varphi \widetilde{K} = \Lambda$. Ситуация π называется φ -устойчивой, если при любом $K \in \widetilde{\mathfrak{K}}$ и произвольных $f_{\widetilde{K}} \in S_{\widetilde{K}}$ и $f_{\varphi \widetilde{K}} \in S_{\varphi \widetilde{K}}$

$$H_{\widetilde{K}}^*(\pi \| (f_{\widetilde{K}}, f_{\varphi \widetilde{K}})) \leq H_{\widetilde{K}}^*(\pi \| f_{\varphi \widetilde{K}}).$$

Если комплекс \mathfrak{K} нульмерен, $\widetilde{\mathfrak{K}} = \mathfrak{K} \setminus \{\Lambda\}$ и $\varphi \widetilde{K} = \Lambda$ при любом $\widetilde{K} \in \widetilde{\mathfrak{K}}$, то игра Γ становится бескоалиционной, а понятие φ -устойчивости ситуации превращается в понятие их равновесности по Нэшу.

Пусть

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}_n \supset \mathfrak{K}_{n-1} \supset \dots \supset \mathfrak{K}_1 \supset \mathfrak{K}_0 = \Lambda$$

последовательность подкомплексов \mathfrak{K} , в которой \mathfrak{K}_{i-1} ($i = 1, \dots, n$) является нормальным подкомплексом \mathfrak{K}_i и получается из \mathfrak{K}_i удалением звезд всех вершин, принадлежащих множеству Q_i всех собственных вершин крайнего острова T_i в \mathfrak{K}_i . Разобьем каждое из множеств Q_i на попарно непересекающиеся множества игроков

$$Q_i = K_{i1} \cup K_{i2} \cup \dots \cup K_{ir_i}$$

и семейство всех множеств вида K_{ij} ($i = 1, \dots, n$; $j = 1, \dots, r_i$) примем в качестве $\widetilde{\mathfrak{K}}$. Положим $\varphi^* K_{11} = \Lambda$, а при $i \neq 1$ или $j \neq 1$ $\varphi^* K_{ij} \subset K_{ki}$, где $k < i$ или $k = i$ и $l < j$. При этом будем требовать, чтобы при любых i и j

$$K_{ij} \cup \varphi^* K_{ij} \in \mathfrak{K}.$$

Теорема 5. Всякая коалиционная игра Γ для любого отображения вида φ^* имеет φ^* -устойчивые ситуации в своем смешанном расширении.

Ленинградское отделение
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
26 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Н. Н. Воробьев, Усп. матем. наук, **14**, 4(88), 21 (1959). ² Н. Н. Воробьев, ДАН, **124**, № 2, 253 (1959). ³ J. Nash, Ann. of Math., **54**, 286 (1951).

Член-корреспондент АН СССР И. М. ГЕЛЬФАНД и М. И. ГРАЕВ

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУРЬЕ БЫСТРО УБЫВАЮЩИХ ФУНКЦИЙ НА КОМПЛЕКСНЫХ ПОЛУПРОСТЫХ ГРУППАХ

1. Пространства \mathcal{D}_χ . Неприводимые представления комплексных полупростых групп Ли удобнее задавать не в банаевых пространствах, а в линейных топологических пространствах \mathcal{D}_χ , которые мы сейчас опишем. Пусть G — комплексная полупростая связная группа Ли, D — ее картановская подгруппа, Z и Z — подгруппы, порожденные соответственно положительными и отрицательными корневыми векторами. Введем пространство $H = G/Z$ правых классов смежности G по Z («основное аффинное пространство»; через \tilde{g} будем обозначать класс смежности из H , при которых класс смежности \tilde{g} переходит в gg_0 ; на H существует мера $d\tilde{g}$, инвариантная относительно этих движений. С другой стороны, любой элемент $\delta \in D$ задает в H «преобразование подобия» $\tilde{g} \rightarrow \delta\tilde{g}$, перестановочное с движениями (нетрудно видеть, что класс $\delta\tilde{g}$ не зависит от выбора представителя в \tilde{g}). Положим $d(\delta\tilde{g})/d\tilde{g} = \beta(\delta)$.

Назовем пространством \mathcal{D}_χ , где $\chi(\delta)$ — комплексный характер на D (т. е. гомоморфизм группы D в группу комплексных чисел по умножению), пространство всех непрерывных бесконечно дифференцируемых функций $\varphi(\tilde{g})$ на H степени однородности $\chi(\delta)\beta^{-1/2}(\delta)$, т. е. таких, что $\varphi(\delta\tilde{g}) = \varphi(\tilde{g})\chi(\delta)\beta^{-1/2}(\delta)$. Топология в \mathcal{D}_χ задается естественным образом.

Пространство \mathcal{D}_χ можно реализовать иначе. Введем «основное проективное пространство» $Z' = G/ZD$, точками которого служат «прямые» $\tilde{g}Z$ в H , где δ пробегает D . Разложим Z' на N подмногообразий: множество прямых $\tilde{g}Z$, $z \in Z$, тождественное с Z , и $N-1$ множеств прямых $\tilde{g}s_iZ$, где s_i — элемент группы Вейля, $s_i \neq 1$ (N — порядок группы Вейля). Последние $N-1$ множества имеют более низкую размерность и могут трактоваться как множества «бесконечно удаленных точек» в Z' . Зададим \mathcal{D}_χ как пространство функций на Z , заменив функции $\varphi(\tilde{g})$ на H функциями $f(z) = \varphi(\tilde{z})$. Функции $f(z)$ из \mathcal{D}_χ бесконечно дифференцируемы и имеют при удалении z в бесконечность $N-1$ заданных асимптотик (по числу типов бесконечно удаленных точек). В частности, если при $z \rightarrow \infty$ можно подобрать такое $\delta = \delta(z) \in D$, что $\lim \tilde{g} = \tilde{g}_0$, то при больших z имеем $f(z) \sim C\chi^{-1}(\delta)\beta^{1/2}(\delta)$.

2. Представления в \mathcal{D}_χ . С каждым пространством \mathcal{D}_χ свяжем представление группы G : $T_{g,\varphi}^\chi(\tilde{g}) = \varphi(gg_0)$, $\tilde{g} \in H$. Если мы зададим \mathcal{D}_χ не как пространство функций на H , а как пространство функций $f(z)$ на Z , то формула для оператора принимает вид $T_{g,\varphi}^\chi f(z) = f(zg)\chi(\delta)\beta^{-1/2}(\delta)$, где $zg = z' \in Z$ и $\delta \in D$ определяются из соотношения $zg = \zeta\delta z'$, $\zeta \in Z$.

Представления группы G в \mathcal{D}_χ неприводимы для всех χ , за исключением множества особых характеров, имеющего более низкую размерность;

ля этих особых характеров χ представления в \mathcal{D}_χ оказываются полу-
приводимыми. Будем искать оператор B , переводящий \mathcal{D}_{χ_1} в \mathcal{D}_{χ_2} и пере-
становочный с операторами представлений: $BT_g^{\chi_1} = T_g^{\chi_2}B$ для любого $g \in G$.
Оказывается, что такой оператор существует и обладает обратным тогда
только тогда, когда χ_1 и χ_2 связаны соотношением $\chi_2(\delta) = \chi_1(\delta^s)$, где
 $\rightarrow \delta^s$ — некоторый автоморфизм из группы Вейля. В этом случае пред-
ставления в \mathcal{D}_{χ_1} и \mathcal{D}_{χ_2} являются эквивалентными. Кроме того имеют место
обычные случаи, когда перестановочный оператор существует, но не имеет
братья. В этих случаях (они разобраны в конце статьи) представления
 \mathcal{D}_{χ_1} и \mathcal{D}_{χ_2} назовем полуэквивалентными (см. также ⁽²⁾).

Мы можем теперь говорить о «пространстве» попарно неэквивалентных
представлений группы G в пространствах \mathcal{D}_χ . Точки, где эти представ-
ления оказываются полуприводимыми, являются особыми точками «про-
странства представлений». «Универсальной накрывающей» для пространства
представлений служит аналитическое многообразие X всех комплексных
характеров $\chi(\delta)$ на D . Группа Вейля S является аналогом фундаменталь-
ной группы.

3. Основное групповое кольцо Γ и преобразования
Фурье функций из Γ . Назовем функцию $x(g)$ на группе G быстро
убывающей на G , если $|x(g)| = o(\|l_g\|)$ для любого конечномерного пред-
ставления l_g группы G в унитарном пространстве ^{*}. Производными функци-
ями $x(g)$ назовем выражения $P(X_i)x(g)$, где $P(X_i)$ — произвольный
многочлен от операторов Ли левых и правых сдвигов на G . Пусть
 Γ — совокупность таких бесконечно дифференцируемых функций $x(g)$ на
 G , что $P(X_i)x(g)$ есть быстро убывающая функция для любого $P(X_i)$.
Определим в Γ умножение как свертку и введем в Γ естественным образом
топологию. Полученное кольцо назовем основным групповым коль-
цом группы G .

Пусть $x(g) \in \Gamma$. Тогда для любого характера $\chi = \chi(\delta)$ оператор
 $T_\chi^x = \int x(g) T_g^\chi dg$ есть оператор в \mathcal{D}_χ с ядром $K(z_1, z_2; \chi)$, где $z_1, z_2 \in Z$.
Это ядро назовем преобразованием Фурье функции $x(g)$. Соответ-
ствие $x(g) \rightarrow K(z_1, z_2; \chi)$ переводит кольцо Γ в кольцо ядер с обычной
структурой ядер операцией умножения. Задача состоит в том, чтобы описать
ядра $K(z_1, z_2; \chi)$. В п.п. 4—6 формулируются необходимые и достаточ-
ные условия на функцию $K(z_1, z_2; \chi)$, при которых она является преобра-
зованием Фурье некоторой функции из Γ ^{**}.

4. Принадлежность $K(z_1, z_2; \chi)$ пространству $\mathcal{D}_\chi \otimes \mathcal{D}_{\chi^{-1}}$. Ядро
оператора в пространстве \mathcal{D}_χ , в том числе и оператора T_χ^x , есть элемент
тензорного произведения $\mathcal{D}_\chi \otimes \mathcal{D}_\chi$ пространства \mathcal{D}_χ и пространства \mathcal{D}_χ' ,
к нему сопряженного. Заметим теперь, что пространство $\mathcal{D}_{\chi^{-1}}$, где $\chi^{-1}(\delta) =$
 $= \chi(\delta^{-1})$, вкладывается естественным образом в \mathcal{D}_χ' , поскольку любая
функция из $\mathcal{D}_{\chi^{-1}}$ задает линейный функционал в \mathcal{D}_χ . Оказывается, что
преобразование Фурье $K(z_1, z_2; \chi)$ функции $x(g) \in \Gamma$ принадлежит под-
пространству $\mathcal{D}_\chi \otimes \mathcal{D}_{\chi^{-1}}$ пространства $\mathcal{D}_\chi \otimes \mathcal{D}_\chi'$. Таким образом, $K(z_1, z_2; \chi)$
является бесконечно дифференцируемой функцией от z_1 и z_2 и удовлет-
воряет при больших z_1, z_2 $N^2 - 1$ асимптотическим соотношениям, где
 N — порядок группы Вейля.

5. Условия на рост функции $K(z_1, z_2; \chi)$. Функция $K(z_1, z_2; \chi)$,
а также ее производные любого порядка по параметрам элементов $z_1, z_2 \in Z$

* Если группа G реализована как группа матриц, то это требование равносильно
следующему: $|x(g)| = o(\|g\|^{-n})$ для любого $n > 0$, где $\|g\|^2 = \text{Sp}(gg^*)$.

** Для случая, когда G — группа комплексных матриц 2-го порядка с определи-
телем 1, эта задача была решена в ⁽¹⁾, а затем другим способом в ⁽⁵⁾. Преобразования
Фурье функций на группе вещественных матриц 2-го порядка с определителем 1 полу-
чены другими методами в ^(3,4).

являются целыми функциями от γ . Их описание удобнее в терминах «преобразований Меллина» $\varphi(z_1, z_2; \delta)$, связанных с $K(z_1, z_2; \gamma)$ соотношением

$$K(z_1, z_2; \gamma) = \int \varphi(z_1, z_2; \delta) \chi(\delta) d\delta,$$

где $\delta \in D$, а интеграл берется по инвариантной мере. Именно, для любого $n > 0$ функция $\varphi(z_1, z_2; \delta)$ удовлетворяет условию $|\varphi(z_1, z_2; \delta)| = o(\|\delta\|^{-n})$ равномерно в любой конечной области по z_1 и z_2 .

Этому же условию удовлетворяют для любых $g_1, g_2 \in G$ функции $\varphi_{g_1, g_2}(z_1, z_2; \delta) = \varphi(z_1 \bar{g}_1, z_2 \bar{g}_2, \delta_1^{-1} \delta_2)$, где элементы $z_1 \bar{g}_1 = z_1$ и $z_2 \bar{g}_2 = z_2$ из Z и $\delta_1, \delta_2 \in L$ определяются равенствами $z_1 g_1 = \zeta_1 \delta_1 z_1$, $z_2 g_2 = \zeta_2 \delta_2 z_2$; $\zeta_1, \zeta_2 \in Z$. Впрочем, достаточно требовать, чтобы g_1, g_2 пробегали по одному представителю из каждого двустороннего класса смежности группы G по подгруппе $K = ZD$ (это дает N^2 условий, где N — порядок группы Вейля).

6. Соотношения между ядрами $K(z_1, z_2; \chi_1)$ и $K(z_1, z_2; \chi_2)$. Для некоторых характеров χ_1, χ_2 существует такой оператор B , отображающий \mathcal{D}_{χ_1} в \mathcal{D}_{χ_2} , что

$$BK(z_1, z_2; \chi_1) = K(z_1, z_2; \chi_2) B. \quad (1)$$

Для описания этих соотношений введем расслоение многообразия Z на подмногообразия. Пусть $N(D)$ нормализатор подгруппы D в G . Факторгруппа $N(D)/D$ («группа Вейля») состоит из конечного числа элементов; пусть s_1, \dots, s_N — представители классов смежности $N(D)$ по D . Каждому классу смежности $N(D)$ по D сопоставим многообразие Z_i элементов $z_i \in Z$, представимых в виде $z_i = \zeta_1 s_i \delta \zeta_2$, где s_i — представитель класса смежности, $\zeta_1, \zeta_2 \in Z$ и $\delta \in D$. Эти многообразия Z_i попарно не пересекаются, и их объединение есть все Z .

6.1. Соотношения общего типа. Если характеры χ_1 и χ_2 связаны соотношением $\chi_1(\delta^{s_i}) = \chi_2(\delta)$, где $\delta^{s_i} = s_i \delta s_i^{-1}$, то ядра $K(z_1, z_2; \chi_1)$ и $K(z_1, z_2; \chi_2)$ связаны соотношением (1). Оператор B задается ядром $B(z_1, z_2) = B(z_2 z_1^{-1})$; функция $B(z)$ сосредоточена на Z_i и задается на Z_i формулой

$$B(z_i) = \chi_2^{-1}(\delta_i) \beta^{1/2}(\delta_i), \quad (2)$$

где $\delta_i \in D$ определяется из соотношения $z_i = \zeta_1 s_i \delta_i \zeta_2$. Формула (2) определяет B на всем пространстве характеров X , за исключением особых точек. В особых точках $B(z_i)$ определяется как вычет обобщенной функции от z_i $\chi^{-1}(\delta_i) \beta^{1/2}(\delta_i)$ при значении параметра $\chi = \chi_2$. В этом случае $B(z_i)$ есть обобщенная функция, сосредоточенная на одном из многообразий, граничных к Z_i .

Оператор B обладает обратным оператором. Таким образом, соотношения общего типа выражают эквивалентность представлений в пространствах \mathcal{D}_{χ_1} и \mathcal{D}_{χ_2} .

6.2. Особые соотношения. В особых точках пространства характеров X возможны еще особые соотношения между ядрами $K(z_1, z_2; \chi_1)$ и $K(z_1, z_2; \chi_2)$. Рассмотрим функцию $a(z_i, \chi) = \chi(\delta_i)$ на многообразии Z_i , где χ — комплексный характер на D , а δ_i определяется из соотношения $z_i = \zeta_1 s_i \delta_i \zeta_2$. Мы скажем, что элемент s_i группы Вейля подчинен элементу s_i , если $a(z_i, \chi)$ имеет при некотором $\chi = \chi_0$ полюс, вычет в котором — δ -функция, сосредоточенная на Z_i . Каждой паре (s_i, s_i) , где s_i подчинено s_i , отвечает совокупность особых соотношений между ядрами. Разложим каждый комплексный характер χ в произведение $\chi(\delta) = \chi'(\delta) \chi''(\delta)$ аналитической и антианалитической составляющих. Особые соотношения

связывают ядра $K(z_1, z_2; \chi_1)$ и $K(z_1, z_2, \chi_2)$, где $\chi'_1(\delta^{s_j}) = \chi'_2(\delta)$ и $\chi''_1(\delta^{s_i}) = \chi''_2(\delta)$ (или $\chi'_1(\delta^{s_i}) = \chi'_2(\delta)$ и $\chi''_1(\delta^{s_j}) = \chi''_2(\delta)$). При этом характеры χ_1 и χ_2 удовлетворяют еще дополнительному требованию, которое будет указано ниже. Опишем соответствующий оператор B . Рассмотрим на Z_i функцию $\alpha_i(z_i) = \chi_2^{-1}(\delta_i) \beta^{1/2}(\delta_i)$, где δ_i определяется из соотношения $z_i = \zeta_1 s_i \delta_i \zeta_2$. Аналогично определим функцию $\alpha_j(z_j)$. Функции $\alpha_i(z_i)$ и $\alpha_j(z_j)$ разложим в произведение аналитической и антианалитической составляющих $\alpha_i(z_i) = \alpha'_i(z_i) \overline{\alpha''_i(z_i)}$, $\alpha_j(z_j) = \alpha'_j(z_j) \overline{\alpha''_j(z_j)}$ и продолжим затем функции $\alpha'_i(z_i)$, $\alpha''_i(z_i)$ до аналитических функций $\alpha'_i(z_i)$, $\alpha''_i(z_i)$ на Z_i . По предположению, существует такой характер $\chi_0(\delta) = \chi'_0(\delta) \overline{\chi''_0(\delta)}$, что $\chi''_0(\delta_i)$ при $\chi = \chi_0$, где δ_i определяется из соотношения $z_i = \zeta_1 s_i \delta_i \zeta_2$, есть δ -функция, сосредоточенная на Z_j . Искомый оператор B задается выражением $B(z_1, z_2) = B(z_2 \overline{z_1^{-1}})$, где $B(z)$ — обобщенная функция на Z_i , определяемая формулой

$$B(z_i) = \text{Выч } \alpha'_i(z_i) \overline{\alpha''_i(z_i)} \overline{\chi''_0^{-1}(\delta_i)} \chi(\delta_i) \text{ при } \chi = \chi_0 \quad (3)$$

или соответственно формулой $B(z) = \text{Выч } \overline{\alpha'_j(z)} \alpha'_i(z_i) \overline{\chi''_0^{-1}(\delta_i)} \chi(\delta_i)$ при $\chi = \chi_0$. Дополнительное условие на характер χ_2 (а тем самым и на характер χ_1 , в силу соотношений между χ_1 и χ_2) состоит в том, что $\beta(z_i)$ должно быть обобщенной функцией, сосредоточенной на Z_j (или в многообразии, подчиненном Z_j).

Особые соотношения между ядрами связаны с тем фактом, что представления в пространствах \mathcal{D}_χ , где χ — особый характер, являются полу-приводимыми. При этом в различных пространствах \mathcal{D}_{χ_1} и \mathcal{D}_{χ_2} могут встречаться инвариантные подпространства или фактор-пространства, представления в которых эквивалентны. В частности, особыми соотношениями полностью описываются все инвариантные подпространства в полу-приводимых пространствах \mathcal{D}_χ .

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. М. Гельфанд, ДАН, 124, № 1 (1959). ² F. Bughat, Bull. Soc. Math. France, 84, 97 (1956). ³ L. Ehrepreis, F. Mautner, Ann. Math., 61, 406 (1955). L. Ehrepreis, F. Mautner, Trans. Am. Math. Soc., 84, 1 (1957). ⁵ Д. П. Келобенко, ДАН, 126, № 3 (1959). ⁶ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Обобщенные функции и действия над ними, в. 1, 1958.

д. ф. ДАВИДЕНКО

О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДА ВАРИАЦИИ ПАРАМЕТРА К ОБРАЩЕНИЮ МАТРИЦ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 XI 1959)

В заметках ^(1,2) нами был предложен метод вариации параметра для численного решения систем нелинейных алгебраических и трансцендентных уравнений. Этот метод оказалось возможным применить и к обращению матриц.

1°. Пусть $A(\lambda) = \|a_{ik}(\lambda)\|$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$) — квадратная матрица порядка n , элементы которой являются функциями параметра λ , принимающего заданные значения на конечном интервале $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*$.

Матрицу $B(\lambda) = \|b_{ik}(\lambda)\|$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$) назовем обратной к матрице $A(\lambda)$, если

$$A(\lambda) B(\lambda) = E, \quad (1)$$

где E — единичная матрица.

Предположим, что при некотором значении параметра λ , например $\lambda = \lambda_0$, для матрицы $A(\lambda_0)$ известна обратная матрица $B(\lambda_0)$:

$$B(\lambda_0) = B_0 = \|b_{ik}^0\|, \quad i, k = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

Предположим далее, что функции $a_{ik}(\lambda)$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$) определены и непрерывны на всем интервале $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*$ и имеют на этом интервале непрерывные производные. Предположим, кроме того, что матрица $A(\lambda)$ имеет для всех λ из рассматриваемого интервала отличный от нуля определитель, т. е.

$$\text{Det } A(\lambda) \neq 0, \quad \lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*.$$

Требуется определить обратную матрицу $B(\lambda)$ для всех заданных значений параметра $\lambda > \lambda_0$.

С этой целью поступаем следующим образом. Принимая λ за независимую переменную и дифференцируя равенство (1) по λ , имеем

$$\frac{dA(\lambda)}{d\lambda} B(\lambda) + A(\lambda) \frac{dB(\lambda)}{d\lambda} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{dB(\lambda)}{d\lambda} = -B(\lambda) \frac{dA(\lambda)}{d\lambda} B(\lambda). \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой, вообще говоря, n^2 обыкновенных дифференциальных уравнений относительно неизвестных элементов обратной матрицы $B(\lambda)$.

Чтобы определить элементы матрицы $B(\lambda)$ для всех заданных значений λ , уравнение (3) численно интегрируем одним из методов численного интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений (см., например, ^(3,4)) на интервале $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*$ при начальном условии (2):

$$\text{при } \lambda = \lambda_0 \quad B(\lambda) = \|b_{ik}^0\|, \quad i, k = 1, 2, \dots, n.$$

При этом общая схема вычислений характеризуется однотипностью и простотой выполняемых операций и с удобством осуществляется на современных вычислительных машинах.

Вряд ли следует отмечать, что если матрица $A(\lambda)$ симметрическая, то количество вычислений намного уменьшается, так как симметричные относительно главной диагонали элементы матрицы $B(\lambda)$ одинаковы.

Преимуществом предлагаемого метода является то обстоятельство, что в протяжении всех вычислений отсутствует операция деления. Этим самым устраняются случаи деления на малое число, что значительно улучшает точность получаемых элементов обратных матриц. Кроме того, в многих частных случаях отсутствует также и операция вычитания. Благодаря этому в этих случаях полностью устраивается возможность сбоя в вычислении знаков и гарантируется надежность окончательного результата.

Ниже мы приводим некоторые из этих частных случаев, далеко, конечно, не исчерпывающие все случаи, которые могут встретиться на практике.

Частные случаи. 1. Все элементы матрицы $dA(\lambda)/d\lambda$ для всех из рассматриваемого интервала удовлетворяют условию

$$a'_{ik}(\lambda) \geq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \leq 0), \quad i, k = 1, 2, \dots, n *$$

которых обозначает производную по λ), а элементы начальной обратной матрицы B_0 — условию

$$b_{ik}^0 \leq 0 \quad (b_{ik}^0 \geq 0), \quad i, k = 1, 2, \dots, n.$$

2. Для некоторого целого числа $p < n$ все элементы b_{ik}^0 ($i, k = 1, 2, \dots, n$) матрицы B_0 удовлетворяют условиям

$$b_{ik}^0 \leq 0 \quad (b_{ik}^0 \geq 0), \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad k = 1, 2, \dots, n;$$

$$b_{ik}^0 \geq 0 \quad (b_{ik}^0 \leq 0), \quad i = p+1, p+2, \dots, n; \quad k = 1, 2, \dots, n,$$

элементы $a'_{ik}(\lambda)$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$) матрицы $dA(\lambda)/d\lambda$ для всех $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*$ — условиям

$$a'_{ik}(\lambda) \geq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \leq 0), \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad k = 1, 2, \dots, p;$$

$$a'_{ik}(\lambda) \leq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \geq 0), \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad k = p+1, p+2, \dots, n.$$

при $p = n$ мы имеем, очевидно, случай 1.

3. Все элементы b_{ik}^0 ($i, k = 1, 2, \dots, n$) матрицы B_0 удовлетворяют условиям

$$b_{ik}^0 \geq 0 \quad (b_{ik}^0 \leq 0), \quad i+k = 2m;$$

$$b_{ik}^0 \leq 0 \quad (b_{ik}^0 \geq 0), \quad i+k = 2m+1,$$

элементы $a'_{ik}(\lambda)$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$) матрицы $dA(\lambda)/d\lambda$ — условиям

$$a'_{ik}(\lambda) \leq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \geq 0), \quad i+k = 2m;$$

$$a'_{ik}(\lambda) \geq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \leq 0), \quad i+k = 2m+1,$$

$$\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*.$$

4. При некотором $p < n$ все элементы b_{ik}^0 ($i, k = 1, 2, \dots, n$) начальной матрицы B_0 удовлетворяют следующим условиям:

$$b_{ik}^0 \leq 0 \quad (b_{ik}^0 \geq 0), \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad k = 1, 2, \dots, p;$$

$$b_{ik}^0 \geq 0 \quad (b_{ik}^0 \leq 0), \quad i = p+1, p+2, \dots, n; \quad k = 1, 2, \dots, p;$$

$$b_{ik}^0 \geq 0 \quad (b_{ik}^0 \leq 0), \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad k = p+1, p+2, \dots, n;$$

$$b_{ik}^0 \leq 0 \quad (b_{ik}^0 \geq 0), \quad i = p+1, p+2, \dots, n; \quad k = p+1, p+2, \dots, n,$$

элементы $a'_{ik}(\lambda)$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$) матрицы $dA(\lambda)/d\lambda$ на всем интервале $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*$ — условиям

$$a'_{ik}(\lambda) \geq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \leq 0), \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad k = 1, 2, \dots, p;$$

* Здесь и в дальнейшем будем предполагать, что знак равенства не может иметь места одновременно для всех элементов данной матрицы.

$$\begin{aligned}
 a'_{ik}(\lambda) \leq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \geq 0), \quad i = p+1, p+2, \dots, n; k = 1, 2, \dots, p; \\
 a'_{ik}(\lambda) \leq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \geq 0), \quad i = 1, 2, \dots, p; k = p+1, p+2, \dots, n; \\
 a'_{ik}(\lambda) \geq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \leq 0), \quad i = p+1, p+2, \dots, n; k = p+1, p+2, \dots, n
 \end{aligned}$$

Здесь также при $p = n$ имеем случай 1.

5. Для элементов b_{ik}^0 ($i, k = 1, 2, \dots, n$) выполняются условия:

$$b_{ik}^0 \leq 0 \quad (b_{ik}^0 \geq 0), \quad i = 2m+1; k = 1, 2, \dots, n;$$

$$b_{ik}^0 \geq 0 \quad (b_{ik}^0 \leq 0), \quad i = 2m; k = 1, 2, \dots, n,$$

а для элементов $a'_{ik}(\lambda)$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$) — условия

$$a'_{ik}(\lambda) \geq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \leq 0), \quad i = 1, 2, \dots, n; k = 2m+1;$$

$$a'_{ik}(\lambda) \leq 0 \quad (a'_{ik}(\lambda) \geq 0), \quad i = 1, 2, \dots, n; k = 2m;$$

$$\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*.$$

Следует отметить, что в этих частных случаях элементы определяемы матрицы $B(\lambda)$ при любом λ из интервала $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda^*$ будут иметь те же знаки, что и соответствующие элементы матрицы B_0 .

2°. Предлагаемый метод применим также и к обращению постоянных матриц. В самом деле, всякую постоянную n -мерную матрицу C , обратную к которой мы ищем, можно представить в виде суммы двух матриц C_0 и C_1 так, чтобы матрица C_0^{-1} , обратная к C_0 , легко определялась. Тогда матрица

$$C_\lambda = C_0 + \lambda C_1$$

при $\lambda = 1$ совпадает с исходной матрицей C , а при $\lambda = 0$ имеет обратную C_0^{-1} .

Поступая с матрицей C_λ аналогично предыдущему (1°), получаем для определения элементов обратной матрицы C_λ^{-1} матричное уравнение

$$\frac{dC_\lambda^{-1}}{d\lambda} = -C_\lambda^{-1}C_1C_\lambda^{-1}. \quad (4)$$

Полученное уравнение (4) численно интегрируем на интервале $0 \leq \lambda \leq \lambda^*$ при начальном условии

$$\lambda = 0, \quad C_\lambda^{-1} = C_0^{-1}.$$

При этом полученная матрица C_λ^{-1} при $\lambda = 1$ и будет искомой обратной матрицей к матрице C .

Замечание 1. Эффективность обращения матрицы C в значительной мере зависит от способа разбиения на сумму двух матриц C_0 и C_1 .

Замечание 2. Обращение произвольной матрицы C может быть сведено к обращению симметрической матрицы и двум матричным умножениям при помощи формулы $C^{-1} = C^*(CC^*)^{-1}$, где C^* — матрица, транспонированная к матрице C . Обращение симметрической матрицы является, как уже отмечалось, значительно более простой задачей, чем обращение произвольной матрицы C .

Поступило
22 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Ф. Давиденко, ДАН, 88, № 4 (1953). ² Д. Ф. Давиденко, Ук. матем. журн., 5, № 2 (1953). ³ А. Н. Крылов, Лекции о приближенных вычислениях, М.—Л., 1950. ⁴ Л. Коллатц, Численные методы решения дифференциальных уравнений, М., 1953.

Н. Н. КУЗНЕЦОВ

**ЗАДАЧА О РАСПАДЕ ПРОИЗВОЛЬНОГО РАЗРЫВА
ДЛЯ СИСТЕМЫ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА**

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 27 XI 1959)

В предлагаемой статье рассмотрена задача о распаде произвольного разрыва для гиперболической системы двух квазилинейных уравнений вида (1). Доказано существование и единственность автомодельного решения этой задачи для некоторого класса систем (1). К рассмотренному классу относятся, в частности, уравнения газодинамики.

В общей постановке вопросы существования и единственности обобщенного решения задачи Коши для систем вида (1) до сих пор почти не обсуждались в литературе. Укажем на работу ⁽⁶⁾, где доказана единственность кусочно-гладкого решения для систем несколько более узкого класса, нежели рассматриваемый здесь. Задача о распаде разрыва изучалась в работе ⁽⁴⁾, где было доказано существование ее автомодельного решения для случая достаточно слабого разрыва. Некоторые замечания по поводу задачи о распаде разрыва содержатся в работе ⁽⁵⁾.

1. Мы рассматриваем гиперболическую систему квазилинейных уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_i(u)}{\partial x} = 0 \quad (i = 1, 2). \quad (1)$$

Предположение о гиперболичности означает, что собственные значения $\xi_1(u)$ и $\xi_2(u)$ матрицы $(\partial \varphi_i / \partial u_j)$ вещественны и различны в некоторой области изменения u . Пусть для простоты таковой является вся плоскость (u_1, u_2) . Функции $\varphi_i(u)$ предполагаем непрерывными и дважды непрерывно дифференцируемыми в этой плоскости. Пусть

$$\xi_1(u) > \xi_2(u). \quad (2)$$

Задачу Коши для системы (1) с начальными данными, заданными на прямой $t = 0$, называют задачей о распаде разрыва для системы (1), если начальные данные имеют вид:

$$u_j(0, x) = \begin{cases} u_j^-, & x < 0, \\ u_j^+, & x > 0, \end{cases} \quad (3)$$

где u_j^+ , u_j^- — произвольные постоянные.

Под решением задачи (1) — (3) мы понимаем, как обычно, обобщенное решение (5), причем ограничиваемся в нашем рассмотрении лишь устойчивыми обобщенными решениями. При этом мы называем некоторое решение $u_j(t, x)$ задачи (1) — (3) устойчивым, если всякая линия разрыва $x = x(t)$ в этом решении удовлетворяет в точках гладкости одному из следующих двух условий (обозначено $D = x'(t)$):

$$\xi_1(u(t, x+0)) \leq D \leq \xi_1(u(t, x-0)), \quad D > \xi_2(u(t, x-0)); \quad (4)$$

$$\xi_2(u(t, x+0)) \leq D \leq \xi_2(u(t, x-0)), \quad D < \xi_1(u(t, x+0)). \quad (5)$$

Задача (1) — (3) инвариантна относительно преобразования подобий $t \rightarrow kt$, $x \rightarrow kx$, так что ее решение естественно искать в виде $u_j = u_j(x/t)$ называемом автомодельным решением.

Мы докажем, что для некоторого класса систем (1) задача (1) — (3) имеет единственное автомодельное решение.

Определение. Скажем, что система (1) принадлежит классу V если она удовлетворяет следующим требованиям:

А. Для всякой пары точек u' , u'' существует хотя бы одна такая точка \tilde{u} , что

$$\varphi_i(u'') - \varphi_i(u') = \sum_{j=1}^2 \frac{\partial \varphi_i}{\partial u_j}(\tilde{u})(u_j'' - u_j') \quad (i = 1, 2),$$

$\tilde{u} \rightarrow u'$ при $u'' \rightarrow u'$.

Б. Для всякой пары точек u'' и u'

$$\xi_1(u'') - \xi_2(u') \geq \varepsilon > 0, \quad \Delta_{12}(u', u'') = \begin{vmatrix} c_{11}(u') & c_{12}(u') \\ c_{21}(u'') & c_{22}(u'') \end{vmatrix} \neq 0,$$

$c_j(u) = (c_{j1}(u), c_{j2}(u))$ — нормированный собственный вектор матрицы $(\partial \varphi_i / \partial u_j)$, соответствующий собственному значению ξ_j .

Отметим, что свойство системы (1) принадлежать классу V не инвариантно относительно преобразования независимых переменных, зависящего от решения. Ниже мы используем это обстоятельство для расширения класса рассматриваемых систем.

2. Ограничимся рассмотрением систем класса V , обе характеристики которых существенно неконтактны, т. е. не могут являться линиями разрыва решения. Достаточным условием неконтактности характеристик является не обращение в нуль производных $d\xi_k / dv_k$, где v_k — инвариант Римана, соответствующий характеристическому значению ξ_k (2, 3). В иной форме это условие можно записать следующим образом (1):

$$c_k \operatorname{grad} \xi_k = \sum_{j=1}^2 c_{kj} \frac{\partial \xi_k}{\partial u_j} \neq 0. \quad (6)$$

Система уравнений гидродинамики для случая баротропного течения сжимаемого газа в представлении Лагранжа принадлежит классу V , если рассматривать ее в области $V - p'(\eta) \geq \varepsilon > 0$ (p , η — давление и удельный объем). Условие (6) при этом означает знакопостоянство $p''(\eta)$. Классу V принадлежит также система уравнений магнитной гидродинамики, описывающая баротропное течение идеально проводящего газа в поперечном магнитном поле. Условие (6) для этой системы дает

$$p''(\eta) + \frac{3H^2}{4\pi\eta^4} > 0.$$

Теорема. Задача о распаде произвольного разрыва для системы (1), принадлежащей классу V и удовлетворяющей условиям (6), имеет единственное автомодельное решение.

Приведем схему доказательства. Рассмотрение будем вести в плоскости инвариантов (v_1, v_2) .

Линии разрыва, удовлетворяющие условиям устойчивости (4) и (5), будем называть ударными волнами соответственно 1-го и 2-го типа. Доказывается, что рассматриваемые системы допускают существование в решении лишь существенно неконтактных ударных волн, т. е. таких линий разрыва, направление которых не совпадает с характеристическим ни слева, ни справа от точки разрыва.

Волной разрежения j -го типа называем область оси x/t , в которой $\xi_j(v) = x/t$. Точки, с которыми данную точку можно соединить волной разрежения j -го типа, называемыми точками разрыва.

ежения 1-го или 2-го типа, располагаются на прямых $v_1 = \text{const}$ и $v_2 = \text{const}$ (рис. 1). Направление стрелки соответствует движению по оси x/t от левого состояния к правому.

Точки, с которыми данную точку v_0 можно соединить ударной волной, находятся из уравнения

$$(\varphi_1 - \varphi_{10})(u_2 - u_{20}) - (\varphi_2 - \varphi_{20})(u_1 - u_{10}) = 0$$

условий устойчивости (4) — (5). Доказывается, что они располагаются на линиях, называемых ударными адиабатами (рис. 2) и обладающих следую-

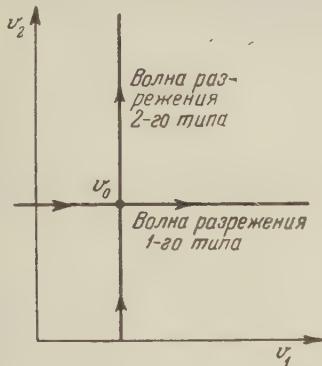


Рис. 1



Рис. 2

ими основными свойствами: 1) ударные адиабаты 1-го и 2-го типа, соответствующие точке v_0 , пересекаются только в этой точке; 2) ударная адиабата 2-го типа пересекается со всякой прямой $v_j = \text{const}$ в одной и только одной точке; 3) точки, лежащие на адиабате j -го типа, могут быть связаны с точкой v_0 устойчивой ударной волной j -го типа (направление стрелки соответствует движению по оси x/t от левого состояния к правому); 4) точек, связываемых с v_0 ударной волной и не лежащих на ударных адиабатах, соответствующих точке v_0 , не существует.

Из условий устойчивости следует, что инструсируемое автомодельное решение обязано содержать не более чем по одной волне (ударной или разрежения) каждого типа, причем волна 1-го типа должна располагаться на оси x/t правее волны 2-го типа. Следовательно, теорема сводится к утверждению, что для любых v^- и v^+ существует одна и только одна точка v^* (рис. 3) такая, что кривая L_1 , соответствующая этой точке, проходит через точку v^+ . Справедливость этого утверждения устанавливается без труда.

Отметим, что в случае, когда одна характеристика или обе контактны, существуют области, в которых

$$c_j \operatorname{grad} \xi_j = 0,$$

теорема также справедлива.

Теорема справедлива также для систем (1), не принадлежащих классу приводимых к системам этого класса при помощи невырожденного преобразования независимых переменных, зависящего от решения, описанного, пример, в работе (3). Примером такого преобразования является переход эйлеровых координат к лагранжевым в гидродинамике.

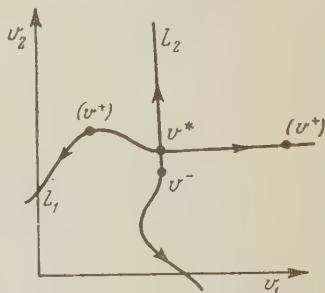


Рис. 3

В заключение выражаю искреннюю признательность Б. Л. Рождественскому за обсуждение вопроса, а также А. Н. Тихонову, ознакомившему с работой и сделавшему полезные замечания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. D. Lax, Ann. Math. Studies, 33, 211 (1954). ² Н. Н. Яненко, Усп. матем. наук, 10, 2(64), 195 (1955). ³ Б. Л. Рождественский, Матем. сборн., 47 (84) (1959). ⁴ P. D. Lax, Comm. Pure and Appl. Math., 10, 4, 537 (1957). ⁵ И. Гельфанд, Усп. матем. наук, 14, 2 (86) (1959). ⁶ Б. Л. Рождественский, ДАН, 122, № 5, 762 (1958).

Член-корреспондент АН СССР д. Е. МЕНЬШОВ

О СУММИРОВАНИИ ОРТОГОНАЛЬНЫХ РЯДОВ ЛИНЕЙНЫМИ
МЕТОДАМИ

Возьмем матрицу

$$B = \|b_{in}\| \quad (1)$$

с элементами b_{in} , $i, n = 1, 2, \dots$, и какой-нибудь числовой ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} u_n. \quad (2)$$

Обозначим через S_n частные суммы ряда (2), т. е. положим

$$S_n = \sum_{k=1}^n u_k. \quad (3)$$

Как известно, ряд (2) называется суммируемым к значению S линейным методом, определяемым матрицей B , если, во-первых, ряд

$$T_i = \sum_{n=1}^{\infty} b_{in} S_n \quad (4)$$

сходится при любом i и, во-вторых,

$$\lim_{i \rightarrow \infty} T_i = S. \quad (5)$$

Линейный метод называется регулярным, если всякий ряд, сходящийся к конечной сумме S , суммируется данным методом к той же сумме S .

Известны необходимые и достаточные условия для того, чтобы линейный метод был регулярным.

Линейный метод, определяемый матрицей B с действительными элементами, называется вполне регулярным, если, во-первых, он регулярен в обычном смысле и если, во-вторых, всякий действительный ряд, сходящийся к $+\infty$ или к $-\infty$, суммируется данным методом к бесконечности того же знака.

Примером вполне регулярных линейных методов являются методы Чезаро (C, α) положительного порядка α .

Возьмем какую-нибудь систему $ON \{ \varphi_n(x) \}$ на сегменте $[a, b]$. Ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n \varphi_n(x) \quad (6)$$

называется ортогональным рядом из L^2 , если он является рядом Фурье от функции с интегрируемым квадратом по системе $\{ \varphi_n(x) \}$, т. е. если

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n^2 < +\infty. \quad (7)$$

Известна следующая теорема:

Для того чтобы ортогональный ряд (6) из L^2 суммировался методом Чезаро положительного порядка почти всюду на $[a, b]$, необходимо и достаточно, чтобы

$$\lim_{u \rightarrow \infty} S_{2^u}(x) \quad (8)$$

существовал и имел конечную величину почти всюду на $[a, b]$, где $u = 1, 2, \dots$ и $S_n(x)$ — частная сумма ряда (6).

Эта теорема была доказана Качмажем для метода $(C, 1)$ и Зигмундом для метода (C, α) при любом $\alpha > 0$ *.

Возникает вопрос, будет ли верна предыдущая теорема для любого линейного регулярного метода суммирования, если в ее формулировке заменить последовательность чисел 2^u , $u = 1, 2, \dots$, какой-нибудь другой возрастающей последовательностью натуральных чисел n_u , $u = 1, 2, \dots$, вообще зависящей от метода суммирования. На этот вопрос получается отрицательный ответ. Чтобы сформулировать результат, введем два определения.

Определение 1. Пусть даны два линейных метода A и B и система ON $\{\varphi_n(x)\}$, заданная на сегменте $[a, b]$. Мы скажем, что методы A и B эквивалентны в пространстве L^2 для системы $\{\varphi_n(x)\}$, если любой ряд Фурье от функции $\in L^2[a, b]$ или одновременно суммируется методами A и B к одной и той же сумме почти всюду на $[a, b]$ или не суммируется одновременно этими методами почти всюду на том же сегменте.

Определение 2. Пусть дана возрастающая последовательность натуральных чисел n_u , $u = 1, 2, \dots$. Мы скажем, что числового ряда (2) суммируется методом $T[n_u]$ к сумме S , если

$$\lim_{u \rightarrow \infty} S_{n_u} = S,$$

где S_n определяется из равенства (3).

Качмаж доказал следующую теорему:

Если выполнено условие (7) и если ортогональный ряд (6) суммируется некоторым линейным регулярным методом B почти всюду на $[a, b]$, то найдется такая возрастающая последовательность натуральных чисел n_u , $u = 1, 2, \dots$, зависящая только от метода B , что ряд (6) суммируется методом $T[n_u]$ почти всюду на $[a, b]$ **.

Однако в этой теореме метод $T[n_u]$ не обязательно эквивалентен методу B в смысле определения 1, а именно, можно доказать следующую теорему:

Теорема А. Существует такой линейный вполне регулярный метод B и такая система ON функций $\varphi_n(x)$, $n = 1, 2, \dots$, определенных и ограниченных в своей совокупности на $[0, 1]$, что для любой возрастающей последовательности натуральных чисел n_u , $u = 1, 2, \dots$, метод B не эквивалентен методу $T[n_u]$ в пространстве L^2 для данной системы функций.

Элементы b_{ni} , $n, i = 1, 2, \dots$, матрицы, соответствующей методу B , о котором идет речь в теореме А, определяются следующим образом.

Прежде всего мы определяем числа v_r из равенства

$$v_r = 2^{r^{18}} \quad (r = 1, 2, \dots).$$

*⁽¹⁾, теорема 1.1.8, стр. 219 и теорема 5.8.5, стр. 222.

**⁽¹⁾, теорема 5.7.4, стр. 214.

Положим затем

$$N_0 = 0, \quad N_r = 2 \sum_{\rho=1}^r v_\rho^2, \quad N'_r = N_{r-1} + v_r^2 \quad (r = 1, 2, \dots)$$

и определим для каждого $i = 1, 2, \dots$ натуральное число r_i из условия

$$N_{r_i-1} < i \leq N_{r_i} \quad (i = 1, 2, \dots).$$

Ясно, что

$$N_{r_i-1} < N'_i < N_{r_i} \quad (i = 1, 2, \dots).$$

Определим теперь величины b_{in} следующим образом:

1) Если

$$N_{r_i-1} < i < N'_i,$$

то мы положим

$$b_{ii} = \eta_i, \quad b_{i, i+v_{r_i}^2} = \eta_i, \quad b_{i, N_{r_i}} = 1,$$

$$b_{in} = 0 \quad (n = 1, 2, \dots; \quad n \neq i; \quad n \neq i + v_{r_i}^2; \quad n \neq N_{r_i}),$$

где

$$\eta_i = \frac{1}{\sqrt[4]{\lg v_{r_i}}}.$$

2) Если

$$i = N'_i,$$

то мы положим

$$b_{ii} = \eta_i, \quad b_{i, N_{r_i}} = 1 + \eta_i,$$

$$b_{in} = 0, \quad (n = 1, 2, \dots; \quad n \neq i; \quad n \neq N_{r_i}).$$

3) Если

$$N'_i < i \leq N_{r_i},$$

то мы положим

$$b_{i, N_{r_i}} = 1, \quad b_{in} = 0 \quad (n = 1, 2, \dots; \quad n \neq N_{r_i}).$$

Легко показать, что метод B , определяемый матрицей $\|b_{in}\|$, есть вполне регулярный метод. Кроме того, можно определить на $[0,1]$ такую систему ON функций $\varphi_n(x)$, $n = 1, 2, \dots$, ограниченных в своей совокупности, что для метода B , определенного выше, и для этой системы функций будет справедлива теорема А. Тем самым теорема А будет доказана.

Поступило
28 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Качмаж, Г. Штейнгауз, Теория ортогональных рядов, Пер. Р. С. Утера и П. Л. Ульянова, ИЛ, 1958.

В. М. МИЛЛИОНИЩИКОВ

К ТЕОРИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ $\frac{dx}{dt} = f(x, t)$
В ЛОКАЛЬНО ВЫПУКЛЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 23 XI 1959)

В этой работе обобщаются на случай полных локально выпуклых пространств некоторые теоремы, известные для уравнения $dx/dt = f(x, t)$, в банаховых пространствах^(1, 12).

Пусть E — полное локально выпуклое пространство и $\{p(x)\}$ — достаточное множество полунорм в E ⁽²⁾. Пусть $\mathcal{F}(S, E)$ — множество отображений измеримого множества $S \subseteq E^n$ ($\text{mes } S \leq \infty$) в E (E^n — n -мерное евклидово пространство).

Функция $x(\alpha) \in \mathcal{F}(S, E)$ называется интегрируемой на S , если существует направленная последовательность функций $x_\beta(\alpha) \in \mathcal{F}(S, E)$ (где $\beta \in B$; B — направленное множество) такая, что:

1) каждая $x_\beta(\alpha)$ счетнозначная функция⁽³⁾;

2) для каждой полунормы $p(x) \in \{p(x)\}$ $I_S(x_\beta(\alpha)) = \sum_{i=1}^{\infty} p[x_\beta(\alpha_i)] \times \text{mes } S_{i, \beta} < \infty$, где $S_{i, \beta}$ ($i = 1, \dots, n, \dots$) — множества, на которых $x_\beta(\alpha)$ постоянна, а $\alpha_i \in S_{i, \beta}$;

3) для всякого $\varepsilon > 0$ и $p(x) \in \{p(x)\}$ существует $\beta \in B$ такое, что $I_S(x_{\beta'}(\alpha) - x_{\beta''}(\alpha)) < \varepsilon$ для всяких $\beta', \beta'' > \beta$; $\beta', \beta'' \in B$;

4) для всякого $\varepsilon > 0$ существует $S_\varepsilon \subset S$, $\text{mes } S_\varepsilon < \varepsilon$, такое, что $\{x_\beta(\alpha)\}$ равномерно на $S \setminus S_\varepsilon$ сходится к $x(\alpha)$.

Тогда $I = \lim_{\beta \in B} \sum_{i=1}^{\infty} x_\beta(\alpha_i) \text{mes } S_{i, \beta}$ существует и не зависит от выбора $\{x_\beta(\alpha)\}$ со свойствами 1) — 4).

I называем интегралом $\int_S x(\alpha) d\alpha$ (более общий интеграл введен в⁽⁴⁾).

Введенный интеграл обладает следующими свойствами:

1^o. I вполне аддитивная функция множеств.

2^o. I абсолютно непрерывная функция множеств.

3^o. Если $x(\alpha)$ и $y(\alpha)$ интегрируемы, то

$$\int_S [\mu x(\alpha) + \nu y(\alpha)] d\alpha = \mu \int_S x(\alpha) d\alpha + \nu \int_S y(\alpha) d\alpha.$$

4^o. Если $x(\alpha)$ интегрируема, то $p(x(\alpha))$ суммируема и

$$p\left(\int_S x(\alpha) d\alpha\right) \leq \int_S p(x(\alpha)) d\alpha.$$

5^o. Пусть $x(\alpha)$ определена на компактном $S \subset E^n$ и множество \mathfrak{X} ее значений ограничено⁽³⁾. Пусть для всякого $\varepsilon > 0$ существует $S_\varepsilon \subset S$,

ес $S_\varepsilon < \varepsilon$, такое, что $x(\alpha)$ непрерывна на $S \setminus S_\varepsilon$. Тогда $x(\alpha)$ интегрируема на S и $\int_S x(\alpha) d\alpha \in \text{mes } S \cdot [\mathfrak{X}]$, где $[\mathfrak{X}]$ — замкнутая выпуклая оболочка множества \mathfrak{X} .

6°. Если $x(\alpha)$ интегрируема на S и непрерывна в $\alpha_0 \in S$ (по отношению к S), то $\lim_{d(Q) \rightarrow 0, \alpha_0 \in Q} \frac{1}{\text{mes } Q} \int_Q x(\alpha) d\alpha$ существует и равен $x(\alpha_0)$.

7°. Система

$$x(t_0) = x_0, \quad \frac{dx}{dt} = f(x, t), \quad x(t) \in M \subseteq E \text{ для } |t - t_0| \leq a,$$

где $f(x, t)$ непрерывно отображает $M \times E^1$ в E , эквивалентна уравнению

$$x(t) = x_0 + \int_{t_0}^t f(x(\tau), \tau) d\tau.$$

Определение. Оператор A ($A(E) \subseteq E$) называется сжимающим, если существует $0 \leq q < 1$ такое, что для всяких $p(x) \in \{p(x)\}$, $x, y \in E$

$$p(A(x) - A(y)) \leq qp(x - y). \quad (1)$$

Теорема 1. Пусть A — сжимающий оператор, $\phi \neq T = \bar{T} \subseteq E$, $(T) \subseteq T$.

Тогда существует, и притом единственный в E , $x \in T$ такой, что $(x) = x$.

Теорема 2 (6). Пусть T — замкнутое выпуклое множество $\subseteq E$. Пусть A заданы операторы A_i ($A_i(E) \subseteq E$, $i = 1, 2$), причем: 1) A_1 — сжимающий оператор; 2) $\bar{A}_2(T)$ бикомпактно; 3) A_2 непрерывен; 4) если $x, y \in T$, то $A_1(x) + A_2(y) \in T$.

Тогда существует $x \in T$ такой, что $A_1(x) + A_2(x) = x$.

Доказательство. Пусть $x \in T$. Тогда (условия 1), 4) и теорема 1) существует, и притом единственный, $y \in T$ такой, что $y = A_1(y) + A_2(x)$, т. е. на T определен оператор $y = C(x)$, для которого

$$C(x) = A_1C(x) + A_2(x), \quad C(T) \subseteq T. \quad (2)$$

Пусть $z, v \in T$. Тогда из (2) и условия 1) получаем $p(C(z) - C(v)) \leq \frac{1}{1-q} p(A_2(z) - A_2(v))$ для всякой полуформы $p(x) \in \{p(x)\}$. Отсюда, в силу условий 2), 3), C непрерывен и $\bar{C}(T)$ бикомпактно (последнее при помощи (8)). Рассматривая C лишь на замкнутой выпуклой оболочке множества $C(T)$ (7) и применяя принцип Тихонова (9), получаем утверждение теоремы.

Пусть \tilde{E}_S — пространство равномерной сходимости на компактах непрерывных отображений множества $S \subseteq E^1$ в E . Тогда \tilde{E}_S — полное локально выпуклое пространство с достаточным множеством полуформ $\{\tilde{p}_{p, B}(\tilde{x}) = \sup_{t \in B} p(x(t))\}$, $|\tilde{x} = x(t) \in \tilde{E}_S|$, где $p(x)$ пробегает $\{p(x)\}$, а B пропагает некоторое покрытие S компактами. \tilde{M}_S обозначает множество отображений S в $M \subseteq E$.

Лемма 1. Пусть $f(x, t)$ непрерывно отображает $M \times S$ в E , где $M \subseteq E$, $S = [t_0 - h, t_0 + h] \subseteq E^1$. Пусть $K(t) \geq 0$ — действительная функция такая, что $\left| \int_{t_0}^t K(\tau) d\tau \right| \leq q < 1$ ($t \in S$) и при всяких $x, y \in M$, $p(x) \in \{p(x)\}$

$$p(f(x, t) - f(y, t)) \leq K(t) p(x - y).$$

Тогда $A(\tilde{x}) = x_0 + \int_{t_0}^t f(x(\tau), \tau) d\tau$ — сжимающий оператор, определен ный на \tilde{M}_S .

Лемма вытекает из свойств 5⁰, 2⁰, 4⁰ интеграла.

Теорема 3. Пусть $f(x, t)$ непрерывно отображает $U \times [t_0 - a, t_0 + a]$ в E , где $U = U(x : p_i(x - x_0) \leq \varepsilon)$, $p_i(x) \in \{p(x)\}$ ($i = 1, \dots, n$), и пусть $\sup_{x \in U, |t - t_0| \leq a} p_i(f(x, t)) < \infty$ ($i = 1, \dots, n$). Пусть $K(t) \geq 0$ суммируема на $[t_0 - a, t_0 + a]$ и для всяких $x, y \in U$, $p(x) \in \{p(x)\}$

$$p(f(x, t) - f(y, t)) \leq K(t) p(x - y).$$

Тогда существует h_0 , $0 < h_0 \leq a$, такое, что для всякого h , $0 < h \leq h_0$ существует, и притом единственное, решение $x(t)$ начальной задачи $dx/dt = f(x, t)$, $x(t_0) = x_0$, определенное на $[t_0 - h, t_0 + h]$.

Доказательство. Положим $h_0 = \min(h_1, h_2)$, где h_1 таково, что

$$\max \left(\int_{t_0}^{t_0+h_1} K(\tau) d\tau, \int_{t_0-h_1}^{t_0} K(\tau) d\tau \right) \leq q < 1, \quad h_2 = \frac{\varepsilon}{\sup_{x \in U, |t - t_0| \leq a, i=1, \dots, n} p_i(f(x, t))}$$

Пусть $h < h_0$. Тогда, по лемме 1, выбору $h_2 > h$ и теореме 1, оператор $A(\tilde{x}) = x_0 + \int_{t_0}^t f(x(\tau), \tau) d\tau$ имеет в замкнутом множестве $\tilde{U}_{[t_0-h, t_0+h]} \subset$

$\subset \tilde{E}_{[t_0-h, t_0+h]}$ единственную неподвижную точку. Так как для всякого решения $x(t)$ системы $dx/dt = f(x, t)$, $x(t_0) = x_0$ существует $\delta > 0$ такое, что $x(t) \in U$ при $|t - t_0| < \delta$, то теорема доказана.

Замечание. Если в условии теоремы 3 заменить U на все E и $\int_{-\infty}^{+\infty} K(\tau) d\tau < 1$, то существует решение, определенное на всей прямой.

Лемма 2. Пусть $f(x, t)$ непрерывно отображает $M \times S$ в E , где $M \subseteq E$, $S \subseteq E^1$.

Тогда оператор $F(\tilde{x}) = f(x(t), t)$: 1) определен на \tilde{M}_S и действует в \tilde{E}_S ; 2) непрерывен.

Доказательство 1) см. (10). Идея доказательства 2) состоит в том что непрерывный оператор $f(x, t)$ непрерывен равномерно относительно каждого бикомпактного множества $\tilde{X} \times \tilde{B}$, где $\tilde{B} \subset S$ — произвольный компакт, а \tilde{X} — множество значений произвольной $\tilde{x} \in \tilde{E}_S$ на нем.

Лемма 3. Пусть $f(x, t)$ непрерывно отображает $M \times S$ в E ($M \subseteq E$, $S \subseteq E^1$), причем для каждого компакта $B \subseteq S$ существует бикомпакт $F_B \subseteq E$ такой, что $f(M \times B) \subseteq F_B$.

Тогда оператор $A(\tilde{x}) = \int_{t_0}^t f(x(\tau), \tau) d\tau$: 1) непрерывен на \tilde{M}_S и действует в \tilde{E}_S ; 2) $\overline{A(\tilde{M}_S)}$ бикомпактно.

Доказательство. 1) следует из леммы 2 и свойства 4⁰ интеграла 2) следует из свойства 5⁰ интеграла и теоремы Асколи (11).

Теорема 4. Пусть $f(x, t) = f_1(x, t) + f_2(x, t)$, где $f_1(x, t)$, $f_2(x, t)$ непрерывно отображают $U \times [t_0 - a, t_0 + a]$ в E ($U = U(x : p_i(x - x_0) \leq \varepsilon)$, $p_i(x) \in \{p(x)\}$, $i = 1, \dots, n$).

Пусть $\overline{f_2(U \times [t_0 - a, t_0 + a])}$ бикомпактно, $f_1(x, t)$ удовлетворяет условиям теоремы 3.

Тогда найдется $h > 0$ такое, что существует решение начальной задачи $x(t_0) = x_0$, $dx/dt = f(x, t)$, определенное на $[t_0 - a, t_0 + a]$.

Теорема 5 (12). Пусть $f(x, t)$ удовлетворяет условиям леммы 3, где $I = E$, $S = [t_0, +\infty)$, и пусть существует $p_0(x) \in \{p(x)\}$ и непрерывная функция $G(r, t)$, неубывающая по r ($t \geq 0$, $r \geq 0$) такая, что при $x \in E$,

$$p_0(f(x, t)) \leq G(p_0(x), t). \quad (3)$$

Пусть для всякого $r_0 > 0$ существует функция $g(t)$, определенная на S , такая, что

$$\frac{dg}{dt} \geq G(g(t), t), \quad g(t_0) = r_0. \quad (4)$$

Тогда для всякого $x_0 \in E$ существует решение начальной задачи $\dot{x} = f(x, t)$, $x(t_0) = x_0$, определенное на всем S .

Доказательство. На замкнутом выпуклом множестве $T = T(\tilde{x} = x(t): p_0(x(t)) \leq g(t))$ ($T \subset \tilde{E}_S$) определим оператор $A(\tilde{x}) = x_0 + \int_{t_0}^t f(x(\tau), \tau) d\tau$. По лемме 3 $\overline{A(T)}$ бикомпакт $\subset \tilde{E}_S$ и A непрерывен на T . Из (3) и (4) выводим $A(T) \subseteq T$. Применяя принцип Тихонова, заканчиваем доказательство.

Аналогично доказываются теоремы 6 и 7(12).

Теорема 6. Пусть условия теоремы 5 выполнены для всякой $p_0(x) \in \{p(x)\}$, а $g(t)$ ограничена.

Тогда решение $x(t)$ начальной задачи ограничено (т. е. множество начений функции $x(t)$ ограничено (5)).

Теорема 7. Пусть условия теоремы 5 выполнены для всякой $p_0(x) \in \{p(x)\}$, причем (3) может быть выполнено лишь для x в некоторой крестности нуля, а в (4) — строгое равенство. Пусть $f(0, t) = 0$, $\dot{g}(0, t) = 0$, причем точка $g = 0$ для уравнения $dg/dt = G(g(t), t)$ устойчива (асимптотически устойчива).

Тогда $x = 0$ устойчивая (соответственно асимптотически устойчивая) точка для уравнения $dx/dt = f(x, t)$.

Выражаю благодарность В. В. Немышкому за постановку задачи и указания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Тр. семинара по функциональному анализу Воронежск. гос. унив., в. 2 (1956). 2 М. А. Наймарк, Нормированные колыца, М., 1956, стр. 46—52. 3 Э. Хилл, Функциональный анализ полугруппы, ИЛ, 1951, стр. 54, определение 3.2.2 (3). 4 R. S. Phillips, Trans. Am. Math. Soc., 47, № 1, 114 (1940). 5 И. М. Гельфанд, Г. Е. Шилов, Обобщенные функции, в. 2, Пространства основных и обобщенных функций, М., 1958, стр. 45. 6 М. А. Красносельский, Усп. матем. наук, 10, в. 1 (63), 123 (1955). 7 Н. Бурбаки, Векторные топологические пространства, ИЛ, 1959, гл. II, § 4, п. 1. 8 Н. Бурбаки, Общая топология, М., 1958, гл. II, § 4, теорема 3. 9 А. Тусчонфф, Math. Ann., 111, 767 (1935). 10 Н. Бурбаки, Общая топология, М., 1958, гл. I, § 4, теорема 1. 11 N. Bourbaki, Topologie générale, 1953, Ch. X, § 4, théorème 1. 12 A. Stokes, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 45, № 2, 231 (1959).

Член-корреспондент АН СССР А. Н. ТИХОНОВ и А. А. САМАРСКИЙ
ОБ ОДНОРОДНЫХ РАЗНОСТНЫХ СХЕМАХ ВЫСОКОГО ПОРЯДКА
ТОЧНОСТИ

п. 1. Настоящая работа посвящена построению точной разностной схемы и разностных схем любого порядка точности для краевых задач 1-го, 2-го и 3-го рода для дифференциального уравнения

$$L^{(p,q,f)}u = \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{p(x)} \frac{du}{dx} \right] - q(x)u + f(x) = 0 \quad (0 < x < 1), \quad (1)$$

где $0 < K_1 \leq p(x) \leq K_2$, $0 \leq q(x) \leq K_2$.

Все указанные схемы относятся к семейству однородных трехточечных консервативных разностных схем ^(1,2) вида

$$L_h^{(p,q,f)}y_i = \frac{1}{h^2} \Delta \left(\frac{\nabla y_i}{A_i^h} \right) - D_i^h y_i + \Phi_i^h, \quad (2)$$

$$\Delta y_i = y_{i+1} - y_i, \quad \nabla y_i = y_i - y_{i-1} \quad (h = 1/N, x_i = ih);$$

$$A_i^h = A^h [p(x_i + sh), q(x_i + sh)] \quad (-1 < s < 0);$$

$$D_i^h = D^h [p(x_i + sh), q(x_i + sh)] \quad (-1 < s < 1);$$

$$\Phi_i^h = \Phi^h [p(x_i + sh), q(x_i + sh), f(x_i + sh)] \quad (-1 < s < 1),$$

A^h [$\bar{p}(s)$, $\bar{q}(s)$], D^h [$\bar{p}(s)$, $\bar{q}(s)$], $\Phi^h = \Phi^h$ [$\bar{p}(s)$, $\bar{q}(s)$, $\bar{f}(s)$] — некоторые нелинейные функционалы, вычисляемые при помощи квадратур для схем конечного порядка точности.

п. 2. Дадим конструкцию точной схемы. Введем местную систему координат, положив $s = \frac{1}{h}(x - x_i)$, $x_i = ih$. Тогда интервал (x_{i-1}, x_{i+1}) преобразуется в интервал $-1 < s < 1$, а уравнение (1) примет вид

$$L^* \bar{u} = \frac{d}{ds} \left[\frac{1}{\bar{p}(s)} \frac{d\bar{u}}{ds} \right] - h^2 \bar{q}(s) \bar{u}(s) = -h^2 \bar{f}(s), \quad (3)$$

где $\bar{p}(s) = p(x_i + sh)$ и т. д.

Для построения точной схемы достаточно установить соотношение, связывающее значения $\bar{u}(s)$ при $s = -1, 0, 1$; это возможно, так как решение уравнения второго порядка на интервале определяется заданием значений искомой функции на концах этого интервала.

Общее решение уравнения (3) представимо в виде

$$\bar{u}(s) = \frac{\alpha(s; h)}{\alpha(1; h)} \bar{u}(1) + \frac{\beta(s; h)}{\beta(1; h)} \bar{u}(-1) + h^2 \gamma(s; h), \quad (4)$$

где $\alpha(s; h) = v_1$ и $\beta(s; h) = v_2$ — два линейно независимых решения однородного уравнения

$$L^* v = 0, \quad \alpha(-1, h) = 0, \quad \alpha'(-1, h) = \bar{p}(-1), \quad (5)$$

$$\beta(1; h) = 0, \quad \beta'(1; h) = -\bar{p}(1),$$

$\gamma(s; h) = v_3$ — решение неоднородного уравнения

$$L^* \gamma = -\bar{f}(s), \quad \gamma(-1; h) = \gamma(1; h) = 0. \quad (6)$$

Полагая в (4) $s = 0$, приходим к формуле

$$\bar{u}(0) = P^h \bar{u}(-1) + Q^h \bar{u}(1) + R^h, \quad (7)$$

а коэффициенты

$$\begin{aligned} P^h &= \frac{\beta(0; h)}{\beta(-1; h)} = P^h [\bar{p}(s); \bar{q}(s)], \quad Q^h = \frac{\alpha(0; h)}{\alpha(1; h)} = Q^h [\bar{p}(s), \bar{q}(s)], \\ R^h &= h^2 \gamma(0; h) = R^h [\bar{p}(s), \bar{q}(s); \bar{f}(s)] \end{aligned} \quad (8)$$

зляются функционалами коэффициентов уравнения (3),

Возвращаясь к старым переменным, получим разностные уравнения

$$= P_i^h u_{i-1} + Q_i^h u_{i+1} + R_i^h, \quad 0 < i < N, \quad u_0 = \mu_1, \quad u_N = u(1) = \mu_2, \quad (9)$$

которым удовлетворяет решение $u = u(x)$ дифференциального уравнения (1).
десь

$$\begin{aligned} u_i &= u(x_i), P_i^h = P^h [\bar{p}_i(s), \bar{q}_i(s)], Q_i^h = Q^h [\bar{p}_i(s), \bar{q}_i(s)], \\ R_i^h &= R^h [\bar{p}_i(s), \bar{q}_i(s), \bar{f}_i(s)], \quad \bar{p}_i(s) = p(x_i + sh), \quad \bar{q}_i(s) = q(x_i + sh), \\ &\quad \bar{f}_i(s) = f(x_i + sh). \end{aligned}$$

Функции $\alpha(s; h)$, $\beta(s; h)$ и $\gamma(s; h)$, при помощи которых конструируются функционалы P^h , Q^h , R^h для точной схемы, мы в дальнейшем будем называть шаблонными функциями.

п. 3. Рассмотрим теперь краевое условие 3-го рода при $x = 0$:

$$u'(0) / p(0) - \sigma \dot{u}(0) = \mu_1 \quad (10)$$

найдем его разностный эквивалент.

Рассматривая интервал $(0; h)$, представляем затем общее решение уравнения (3) в интервале $(0 < s < 1)$ через шаблонные функции $\alpha^*(s; h)$, $\beta^*(s; h)$, $\gamma^*(s; h)$, удовлетворяющие условиям

$$\begin{aligned} L^* \alpha^* &= L^* \beta^* = 0, \quad L^* \gamma^* = -\bar{f}(s), \quad \alpha^*(0; h) = \gamma^*(0; h) = 0, \\ \beta^*(1; h) &= \gamma^*(1; h) = 0, \quad \alpha^*(0; h) = \bar{p}(0); \quad \beta^*(1; h) = -\bar{p}(1), \end{aligned} \quad (11)$$

требуя, чтобы выполнялось условие (10), в результате приходим к точному двухточечному разностному краевому условию 3-го рода

$$u_0 = a_1 u_1 + b_1, \quad (12)$$

$$a_1 = \left\{ 1 + h \left[\sigma + h \int_0^1 q(sh) \beta^*(s; h) ds \right] \right\}^{-1}, \quad b_1 = h \left[\mu_1 - \frac{h \gamma^{**}(0; h)}{p(0)} \right] \alpha_1 \beta^*(0; h).$$

Индекс нуль сверху (например β^0) означает, что шаблонные функции бе-
дятся для коэффициентов $\bar{p}_0(s) = p(sh)$, $q_0(s) = q(sh)$, $\bar{f}_0(s) = f(sh)$.

п. 4. Преобразуем разностное уравнение (7) или (9). Для этого используем ряд свойств шаблонных функций $\alpha(s; h)$ и $\beta(s; h)$:

$$1) \quad \alpha(s; h) > 0, \quad \beta(s; h) > 0 \text{ при } -1 < s < 1, \text{ если } \bar{q}(s) \geq 0; \quad (14)$$

$$2) \quad \alpha(1; h) = \beta(-1; h); \quad (15)$$

$$3) \quad \alpha(1; h) - \alpha(0; h) - \beta(0; h) = h^2 \left\{ \beta(0; h) \int_{-1}^0 \bar{q}(s) \alpha(s; h) ds + \right. \\ \left. + \alpha(0; h) \int_0^1 \bar{q}(s) \beta(s; h) ds \right\}. \quad (16)$$

Формулы (14) и (15) устанавливаются при помощи второй формулы Грина с учетом условий (5).

В силу условий (14) и (15) равенство (7) можно записать так:

$$\frac{1}{h^2} \left[\frac{\bar{u}(1) - \bar{u}(0)}{\beta(0; h)} - \frac{\bar{u}(0) - \bar{u}(-1)}{\alpha(0; h)} \right] - \bar{u}(0) \left\{ \frac{1}{\alpha(0; h)} \int_{-1}^0 \bar{q}(s) \alpha(s; h) ds + \right. \\ \left. + \frac{1}{\beta(0; h)} \int_0^1 \bar{q}(s) \beta(s; h) ds \right\} + \frac{\alpha(1; h)}{\alpha(0; h) \beta(0; h)} \gamma(0; h) = 0. \quad (17)$$

Положим $\bar{p}_i(s) = p(x_i + sh)$ и т. д. и обозначим $\alpha_i(s; h)$, $\beta_i(s; h)$, $\gamma_i(s; h)$ полученные в результате такой замены функции α , β и γ . Нетрудно показать, что

$$\beta_i(0; h) = \alpha_{i+1}(0; h). \quad (18)$$

В результате мы получаем консервативную схему (2), где

$$A_i^h = \alpha_i(0; h) = A^h [\bar{p}_i(s), \bar{q}_i(s)]; \bar{p}_i(s) = p(x_i + sh); \bar{q}_i(s) = q(x_i + sh); \quad (19)$$

$$D_i^h = \frac{1}{A_i^h} \int_{-1}^0 \bar{q}_i(s) \alpha_i(s; h) ds + \frac{1}{A_{i+1}^h} \int_0^1 \bar{q}_i(s) \beta_i(s; h) ds; \quad (20)$$

$$\Phi_i^h = \left(h^2 D_i^h + \frac{1}{A_i^h} + \frac{1}{A_{i+1}^h} \right) \gamma_i(0; h). \quad (21)$$

Условие (17), очевидно, есть условие консервативности $B_i^h = A_{i+1}^h$ (см. (2)). Уравнение $L_h^{(p,q,f)} y_i = 0$, определяемое формулами (2), (18), (19) и (21) по построению эквивалентно уравнению (9).

Таким образом, установлено, что точная схема $L_h^{(p,q,f)}$ является однородной, трехточечной, консервативной разностной схемой.

п. 5. Шаблонные функции $\alpha(s; h)$, $\beta(s; h)$, $\gamma(s; h)$ являются целыми аналитическими функциями от h^2 :

$$\alpha(s; h) = \sum_{k=0}^{\infty} h^{2k} \alpha^{(2k)}(s) = \alpha^{(0)}(s) + h^2 \alpha^{(2)}(s) + \dots + h^{2k} \alpha^{(2k)}(s) + \dots, \quad (22)$$

$$\beta(s; h) = \sum_{k=0}^{\infty} h^{2k} \beta^{(2k)}(s), \quad \gamma(s; h) = \sum_{k=0}^{\infty} h^{2k} \gamma^{(2k)}(s). \quad (23)$$

Учитывая условия (5) и (6), находим

$$\alpha^{(0)}(s) = \int_{-1}^s \bar{p}(s) ds, \quad \beta^{(0)}(s) = \int_s^1 \bar{p}(s) ds. \quad (22)$$

$$\alpha^{(2k+2)}(s) = \int_{-1}^s \bar{p}(t) \left[\int_{-1}^t \bar{q}(\lambda) \alpha^{(2k)}(\lambda) d\lambda \right] dt,$$

$$\beta^{(2k+2)}(s) = \int_s^1 \bar{p}(t) \left[\int_t^1 \bar{q}(\lambda) \beta^{(2k)}(\lambda) d\lambda \right] dt \quad (k = 0, 1, 2, \dots);$$

$$\begin{aligned} \gamma^{(2k)}(s) = & \left[\int_{-1}^1 \bar{p}(t) dt \right]^{-1} \cdot \left\{ \int_{-1}^1 \bar{p}(t) \left[\int_{-1}^t \bar{\eta}^{(2k)}(\lambda) d\lambda \right] dt \cdot \int_{-1}^s \bar{p}(t) dt - \right. \\ & \left. - \int_{-1}^s \bar{p}(t) \left[\int_{-1}^t \bar{\eta}^{(2k)}(\lambda) d\lambda \right] dt \cdot \int_{-1}^1 \bar{p}(t) dt \right\}, \end{aligned} \quad (23)$$

де $\eta^{(0)}(\lambda) = \bar{f}(\lambda)$, $\eta^{(2k)}(\lambda) = \bar{q}(\lambda) \gamma^{(2k-2)}(\lambda)$ при $k = 1, 2, \dots$

Таким образом, каждый из коэффициентов $\alpha^{(2k)}$, $\beta^{(2k)}$, $\gamma^{(2k)}$ выражается при помощи $(k+1)$ -кратного интегрирования через $\bar{p}(s)$, $\bar{q}(s)$ и $\bar{f}(s)$.

п. 6. Возникает вопрос: если в (21) ограничиться конечным числом слагаемых, т. е. вместо рядов взять полиномы

$$\begin{aligned} \Pi^{(1)}(s, 2m; h) &= \alpha^{(0)}(s) + h^2 \alpha^{(2)}(s) + \dots + h^{2m} \alpha^{(2m)}(s), \\ \Pi^{(2)}(s, 2m; h) &= \beta^{(0)}(s) + h^2 \beta^{(2)}(s) + \dots + h^{2m} \beta^{(2m)}(s), \\ \Pi^{(3)}(s, 2m; h) &= \gamma^{(0)}(s) + h^2 \gamma^{(2)}(s) + \dots + h^{2m} \gamma^{(2m)}(s), \end{aligned} \quad (24)$$

о какой интегральный порядок точности по h будет иметь построенная при помощи шаблонов $\Pi^{(i)}(s, 2m; h)$ ($i = 1, 2, 3$) разностная схема $L_h^{(p, p, f)}$? Такую схему мы будем называть усеченной разностной схемой ранга $2m$.

Мы будем рассматривать пока первую краевую задачу

$$L_h^{(p, q, f)} y_i = \frac{1}{h^2} \Delta \left(\frac{\nabla y_i}{2m_h} \right) - D_i y_i + \Phi_i = 0, \quad y_0 = \mu_1, \quad y_N = \mu_2. \quad (25)$$

Коэффициенты усеченной схемы (25) определяются по (18) – (20), следуя заменить α , β , γ шаблонными функциями $\Pi^{(j)}$ ($j = 1, 2, 3$).

Теорема. Усеченная схема $2m$ -го ранга имеет для 1-й краевой задачи (25) $(2m+2)$ -й интегральный порядок точности, если коэффициенты $p(x)$, $q(x)$, $f(x)$ дифференциального уравнения (1) принадлежат классу кусочно-непрерывных функций Q_0 , причем

$$0 < K_1 \leq p(x) \leq K_2, \quad 0 \leq q(x) \leq K_2, \quad |f(x)| \leq K_2.$$

Эта теорема легко обобщается на случай краевых условий 2-го и 3-го ранга, если ввести понятие усеченного разностного краевого условия $2m$ -го ранга. Из теоремы, в частности, следует, что усеченная схема нулевого ранга имеет 2-й интегральный порядок точности в Q_0 (ср. (3)). Усеченные схемы являются полезным аппаратом для построения дискретных схем повышенного порядка точности.

п. 7. Если разностная сетка $S_N = \{x_0 = 0, x_1, \dots, x_{i-1}, x_i, \dots, x_N = 1\}$ неравномерна и $h = \max h_i$, $h_i = x_i - x_{i-1}$, то и в этом случае может быть построена точная трехточечная схема и усеченные схемы любого ранга, для которых имеет место теорема п. 6.

Поступило
4 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 122, № 2 (1958). 2 А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 124, № 3 (1959). 3 А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 124, № 4 (1959).

С. Н. ЧЕРНИКОВ

СВЕРТЫВАНИЕ СИСТЕМ ЛИНЕЙНЫХ НЕРАВЕНСТВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 27 XI 1959)

В настоящей статье произвольная (вообще говоря) система линейных неравенств ранга $r > 0$ изучается при помощи некоторой другой системы линейных неравенств (называемой сверткой данной системы), имеющей ранг меньше r и совместной, когда совместна данная система, причем вытекающий из этой идеи алгоритм последовательного свертывания системы линейных неравенств применен к решению основных задач так называемого линейного программирования.

1. Пусть L — произвольное действительное линейное (векторное) пространство; $f_1(x), f_2(x), \dots, f_m(x)$ — некоторые заданные на нем линейные (линейные однородные) функции с действительными значениями a_1, a_2, \dots, a_m — некоторые действительные числа. Систему неравенств

$$f_j(x) - a_j \leq 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (1)$$

будем называть совместной, если в пространстве L существует вектор $x = x_0$, удовлетворяющий всем ее неравенствам. Рангом системы (1) назовем ранг системы входящих в нее функций $f_j(x)$.

Если R — максимальное подпространство из L , на котором все функции $f_j(x)$ обращаются в нуль (назовем его ядром системы (1)), S — какое-нибудь его прямое дополнение в L ($R + S = L$), $r > 0$ — ранг системы (1) и x_1, x_2, \dots, x_r — некоторая база пространства S , то системе

$$t_1 f_j(x_1) + t_2 f_j(x_2) + \dots + t_r f_j(x_r) - a_j \leq 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m), \quad (2)$$

где t_1, t_2, \dots, t_r — неизвестные, принимающие действительные значения, будем называть каркасной системой системы (1).

Некоторое решение системы (1) ранга $r > 0$ назовем ее узловым решением, если из нее можно выделить такую подсистему ранга r из неравенств, все неравенства которой обращаются для этого решения в равенства.

Неравенство $f(x) - a \leq 0$, где $f(x)$ — некоторая заданная на L линейная функция с действительными значениями и a — некоторое действительное число, называют следствием совместной системы (1), если ему удовлетворяют все ее решения.

Заменяя систему (1) какой-нибудь ее каркасной системой и пользуясь теоремами 8 и 9 из работы (1), можно получить следующее утверждение.

Теорема 1. Если неравенство $f(x) - a \leq 0$ является следствием совместной системы (1) ранга $r > 0$, то оно будет также следствием хотя бы одной такой ее подсистемы ранга r из r неравенств, все узловые решения которой удовлетворяют системе (1).

Следствие 1. Утверждение теоремы справедливо в случае, когда следствием системы (1) является строгое неравенство $f(x) - a < 0$.

Следствие 2. Неравенство $f(x) - a \leq 0$ тогда и только тогда является следствием совместной системы (1) ранга $r > 0$, когда существует такая ее подсистема

$$f_{i_k}(x) - a_{i_k} \leq 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r)$$

ранга r , что для некоторых r неотрицательных чисел p_1, p_2, \dots, p_r выполняются два соотношения:

$$f(x) = p_1 f_{j_1}(x) + p_2 f_{j_2}(x) + \dots + p_r f_{j_r}(x) \quad (\text{тождественно на } L),$$

$$p_1 a_{j_1} + p_2 a_{j_2} + \dots + p_r a_{j_r} \leq a.$$

Следствие 3. Утверждение следствия 2 остается справедливым, если заменить в нем неравенства $f(x) - a \leq 0$ и $p_1 a_{j_1} + \dots + p_r a_{j_r} \leq a$ строгими неравенствами $f(x) - a < 0$ и $p_1 a_{j_1} + \dots + p_r a_{j_r} < a$.

Следствие 4. Система (1) ранга r совместна, если совместна каждая ее подсистема ранга r из $r + 1$ неравенств.

2. Систему (1) ранга $r < m$ назовем положительно сплетенной, если произвольной тождественно равной нулю положительной линейной комбинации (т. е. линейной комбинации с неотрицательными коэффициентами, некоторые из которых отличны от нуля)

$$p_1 f_{j_1}(x) + p_2 f_{j_2}(x) + \dots + p_{r+1} f_{j_{r+1}}(x), \quad (3)$$

охватывающей систему ранга r из $r + 1$ функций $f_j(x)$, отвечает соотношение

$$p_1 a_{j_1} + p_2 a_{j_2} + \dots + p_{r+1} a_{j_{r+1}} \geq 0.$$

Систему будем называть просто сплетенной, если она является положительно сплетенной или если из входящих в нее функций $f_j(x)$ нельзя составить ни одной такой тождественно равной нулю комбинации.

Если из функций $f_j(x)$, входящих в систему (1) ранга r , нельзя составить ни одной такой тождественно равной нулю положительной комбинации (3), для которой выполнялось бы равенство $p_1 a_{j_1} + \dots + p_{r+1} a_{j_{r+1}} = 0$, то систему (1) назовем устойчиво сплетенной.

Систему (1) назовем устойчивой, если она совместна и остается совместной при опускании в ее неравенствах знака равенства.

Теорема 2. Каждая сплетенная система (1) совместна. Каждая устойчиво сплетенная система (1) устойчива.

Доказывается с помощью теоремы 1 и ее следствий.

Примечание. Предложения, обратные предложению теоремы 2, очевидно, справедливы.

Следствие 1. Если из функций $f_j(x)$ системы (1) ранга r нельзя составить ни одной тождественно равной нулю положительной комбинации (3), то эта система устойчива.

Следствие 2. Система однородных неравенств $f_j(x) \leq 0$ ($j = 1, 2, \dots, m$) ранга r тогда и только тогда устойчива, когда из ее функций нельзя составить ни одной тождественно равной нулю положительной комбинации (3).

Следствие 3. Система (1) ранга r устойчива, если устойчива каждая ее подсистема ранга r из $r + 1$ неравенств.

Теорема 3. Система (1) тогда и только тогда устойчива, когда множество ее решений содержит некоторую базу пространства L .

Доказывается с помощью каркасной системы для системы (1).

3. Пусть U — произвольное подпространство из L и V — какое-нибудь его прямое дополнение в L . Пользуясь разложением $x = u + v$, где $u \in U$ и $v \in V$, систему (1) можно записать в виде

$$f_j(u) + f_j(v) - a_j \leq 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m). \quad (4)$$

Пусть s — ранг системы функций $f_j(u)$, рассматриваемых на подпространстве U ; он совпадает, очевидно, с размерностью прямого дополнения пересечения $R \cup U$ (R — ядро системы (1)) в U . Если из системы функций $f_{j_1}(u), f_{j_2}(u), \dots, f_{j_{s+1}}(u)$ ранга s можно составить тождественно (на U) равную нулю положительную линейную комбинацию, то выделяем

определенную их комбинацию $t_1 f_{j_1}(u) + \dots + t_{s+1} f_{j_{s+1}}(u)$ такого рода и составляем неравенство

$$t_1 f_{j_1}(x) + \dots + t_{s+1} f_{j_{s+1}}(x) - (t_1 a_{j_1} + \dots + t_{s+1} a_{j_{s+1}}) \leq 0.$$

Систему всех полученных так неравенств назовем U -сверткой системы (1). Если не существует ни одной интересующей нас комбинации то будем говорить, что U -свертка системы (1) пуста.

Теорема 4. Пусть U — некоторое подпространство из L , не содержащееся в ядре R системы (1). Если U -свертка системы (1) не пуста то ее ранг ниже ранга системы (1) не менее чем на размерность прямого дополнения R^* пересечения $R \cup U$ в U .

Пусть $L = U_1 + U_2 + \dots + U_k + R$ ($k > 1$) и пусть $S_1 = U_1$ -свертка системы (1) и S_n ($n = 1, 2, \dots, k$) — U_n -свертка свертки S_{n-1} . Тогда свертка S_k либо пустая, либо тождественная (т. е. является системой с тождественно равными нулю функциями); здесь мы устанавливаемся, что свертка пустой свертки пуста. Свертки S_2, \dots, S_k будем называть повторными свертками системы (1); рассматривавшиеся выше свертки назовем простыми. Повторную свертку S_k назовем полной; простую U -свертку будем называть полной, если $L = U + R$.

Каждая непустая свертка (простая или повторная) совместной системы, очевидно, совместна. Обратное предложение дает

Теорема 5. Система (1) совместна, если совместна или пуста хотя бы одна ее простая свертка.

Следствие. Система (1) совместна, если совместна или пуста хотя бы одна ее полная (простая или повторная) свертка.

Пусть U — некоторое подпространство из L и V — какое-нибудь его прямое дополнение в L . Если $x = u + v$ ($u \in U$, $v \in V$) — произвольный элемент из L , то элементы u и v называются проекциями элемента x соответственно в подпространствах U и V .

Теорема 6. Если некоторая U -свертка системы (1) пуста, то проекция множества M решений этой системы в произвольное прямое дополнение V для U в L совпадает с V . Если рассматриваемая U -свертка не пуста, то множество ее решений в пространстве V совпадает с проекцией множества M в это пространство.

4. Пусть теперь L — пространство R^n векторов (x_1, x_2, \dots, x_n) над полем R действительных чисел и $e_1 = (1, 0, \dots, 0)$, $e_2 = (0, 1, \dots, 0)$, \dots , $e_n = (0, 0, \dots, 1)$ — его координатная база. Тогда система (1) примет вид

$$f_j(x) - a_j = a_{j1}x_1 + \dots + a_{jn}x_n - a_j \leq 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m), \quad (5)$$

где $a_{ji} = f_j(e_i)$ и x_1, x_2, \dots, x_n — неизвестные.

Если U — пространство, порожденное в R^n векторами e_{i_1}, \dots, e_{i_k} , то $f_j(u) = a_{j1}x_{i_1} + \dots + a_{j_k}x_{i_k}$; U -свертку системы (5) при так выбранном U назовем $(x_{i_1}, \dots, x_{i_k})$ -сверткой или, иначе, сверткой по совокупности неизвестных x_{i_1}, \dots, x_{i_k} . Из теоремы 5 вытекает, что система (5) совместна, если она имеет непустую совместную x_i -свертку хотя бы по одному из неизвестных x_i .

Это предложение получило применение к решению систем линейных неравенств (в иной форме оно приведено в статье (2)). Основанная на нем методика решения таких систем разработана В. Г. Кузнецовым.

В практических приложениях так называемого линейного программирования основное значение имеют две задачи.

Задача 1. Найти наибольшее (наименьшее) значение линейной формы $b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n$ на множестве решений некоторой совместной системы (5).

Задача 2. Указать хотя бы одно решение системы (5), для которого такое значение достигается.

Краткое описание предлагаемого здесь способа решения задачи 1, формулированной применительно к системе (1) и линейной функции $f(x)$ ($x \in L$), дает

Теорема 7. Если линейная функция $f(x)$ ($x \in L$) имеет на множестве M решений совместной системы (1) наибольшее значение, то каждая полная (простая или повторная) свертка системы

$$\begin{aligned} f_j(x) - a_j &\leq 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m), \\ -f(x) + t &\leq 0 \end{aligned} \tag{6}$$

содержит параметр t (т. е. в ней хотя бы один из коэффициентов при отличен от нуля). Если какая-нибудь полная (простая или повторная) свертка системы (6) содержит параметр t , то функция $f(x)$ имеет наибольшее значение на множестве M . Таким значением является наибольшее из значений параметра, удовлетворяющих этой свертке,

Переходим теперь к задаче 2, сформулированной для системы (5). Общий случай задачи 2 для системы (1) сводится, очевидно, к этому случаю, если вместо системы (1) взять некоторую ее каркасную систему (2), а вместо функции $f(x)$ линейную форму $t_1 f(x_1) + t_2 f(x_2) + \dots + t_n f(x_n)$.

Пусть для нахождения наибольшего значения формы $b_1 x_1 + \dots + b_n x_n$ обозначим его через t^* на множестве M^* решений системы (5) составлена некоторая последовательность S_1, S_2, \dots, S_l сверток (вообще говоря, повторных) системы

$$\begin{aligned} a_{i1} x_1 + \dots + a_{in} x_n - a_i &\leq 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m), \\ -b_1 x_1 - \dots - b_n x_n + t &\leq 0, \end{aligned} \tag{7}$$

оканчивающаяся полной сверткой S_l . Пользуясь теоремой 4, нетрудно установить, что число l не превосходит ранга r системы (5); если $l > 1$, то S_2, \dots, S_l — повторные свертки.

Найдя из системы S_l интересующее нас наибольшее значение $t = t^*$, подставим его (при $l > 1$) во все предыдущие свертки S_i ; свертку S_i при $t = t^*$ будем обозначать через S_i^* . В силу теоремы 5 все полученные системы, а также система (7) при $t = t^*$ совместны.

Пусть h_1 — произвольное решение системы S_{l-1}^* (при $l = 1$ h_1 — решение системы (7) для $t = t^*$). Подставляя его в систему S_{l-2}^* , находим какое-нибудь ее решение h_2 (существование его вытекает из теоремы 5). Подставляем его в систему S_{l-3}^* и т. д. Продолжая эти вычисления, получим, наконец, некоторое решение $h_l = (x_1^0, \dots, x_n^0)$ системы (7) для $t = t^*$. Очевидно, что $b_1 x_1^0 + \dots + b_n x_n^0 = t^*$. Следовательно, h_l есть решение задачи 2.

При действительном проведении этих вычислений в качестве S_1 следует взять некоторую x_i - или (x_i, x_j) -свертку системы (7), в качестве S_2 — некоторую x_i - или (x_i, x_j) -свертку системы S_1 и т. д.

Поступило
27 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Черников, Усп. матем. наук, 8, 2 (54), 7 (1953). ² H. W. Kuhn, Am. Math. Monthly, 63, № 4, 217 (1956).

В. П. ЧИСТЯКОВ

ПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ВЕТВЯЩИХСЯ ПРОЦЕССАХ С n ТИПАМИ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 3 XII 1959)

§ 1. Рассмотрим ветвящийся случайный процесс, определенный в (1) с n типами частиц, однородный во времени. Пусть за время $\Delta t \rightarrow$ частица типа T_k превращается в набор частиц $\omega = (\omega_1, \dots, \omega_n)$ типов T_1, \dots, T_n с вероятностями $\delta_k^\omega + p_k^\omega \Delta t + o(\Delta t)$, где $\delta_k^\omega = 1$, если $\omega_k = \omega_i = 0$ ($i \neq k$); $\delta_k^\omega = 0$ в остальных случаях. Плотности $p_k^\omega < 0$, если $\delta_k^\omega = 1$; $p_k^\omega \geq 0$, если $\delta_k^\omega = 0$; $\sum_\omega p_k^\omega = 0$. Обозначим $\mu_{kj}(t)$ число частиц типа T_j , полученных из одной частицы типа T_k за время t . Производящие функции $F_k(t, x_1, \dots, x_n)$ вероятностей $\mathbf{P}_k^\omega(t) = \mathbf{P}\{\mu_{kj}(t) = \omega_j, j = 1, \dots, n\}$ удовлетворяют системе уравнений (1)

$$\frac{dF_k}{dt} = f_k(F_1, \dots, F_n), \quad k = 1, \dots, n \quad (1)$$

(здесь $f_k(x_1, \dots, x_n) = \sum_\omega p_k^\omega x_1^{\omega_1} \dots x_n^{\omega_n}$) и граничным условиям

$$F_k(0, x_1, \dots, x_n) = x_k \quad (k = 1, \dots, n).$$

Обозначим факториальные моменты функций $f_k(x_1, \dots, x_n)$ $a_{ij} = \partial f_i / \partial x_j|_{x=1}$, $b_{ij}^{(k)} = \partial^2 f_k / \partial x_i \partial x_j|_{x=1}$, $c_{i,j,l}^{(k)} = \partial^3 f_k / \partial x_i \partial x_j \partial x_l|_{x=1}$. Для процессов с неразложимой матрицей $a = \|a_{ij}\|$ при $t \rightarrow \infty$

$$M\mu_{kj}(t) \sim u_k v_j e^{\lambda t} \quad (k, j = 1, \dots, n),$$

где λ — характеристическое число с наибольшей действительной частью матрицы a ; $u = (u_1, \dots, u_n)$ и $v = (v_1, \dots, v_n)$ — собственные векторы числа λ матрицы a и транспонированной, причем $\sum_{k=1}^n v_k^2 = 1$, $\sum_{k=1}^n u_k v_k = 1$, $u_k > 0$, $v_k > 0$ ($k = 1, \dots, n$).

Положим $b = \sum_{i,j,k=1}^n b_{ij}^{(k)} v_k u_i u_j$. Для процессов с неразложимой матрицей a и $0 < b < \infty$ вероятности продолжения процесса (начавшегося с одной частицы типа T_i) $Q_i(t) = \mathbf{P}\left\{\sum_{j=1}^n \mu_{ij}(t) > 0\right\}$ при $t \rightarrow \infty$ удовлетворяют соотношениям $(1, 2, 6)$

$$Q_i(t) \sim \begin{cases} K_i e^{\lambda t} & \text{при } \lambda < 0, \\ 2u_i / bt & \text{при } \lambda = 0 \\ 1 - P_i & \text{при } \lambda > 0, \end{cases}$$

где $K_i > 0$ — постоянные, P_i удовлетворяют уравнениям $f_k(P_1, \dots, P_n) = 0$ ($k = 1, \dots, n$), а условные законы распределения $(^2, ^3, ^6)$

$$S_k(t, \lambda, y) = \mathbf{P} \left\{ \frac{\mu_{kj}(t)}{M\{\mu_{kj}(t) \mid \mu_k(t) > 0\}} < y_j, \quad j = 1, \dots, n \mid \mu_k(t) > 0 \right\} \quad (2)$$

(здесь $y = (y_1, \dots, y_n)$ и $\mu_k(t) = \sum_{j=1}^n \mu_{kj}(t)$) слабо сходятся к распределениям $S_k(y)$.

При $\lambda < 0$, $\lambda > 0$ распределения $S_k(y)$ существенно зависят от вида функций $f_k(x)$ ($k = 1, \dots, n$), причем в первом случае распределения дискретны, а во втором — непрерывны. При $\lambda = 0$ распределения $S_k(y)$ являются показательными с характеристическими функциями

$$\varphi_k(\tau_1, \dots, \tau_n) = \frac{1}{1 - i(\tau_1 + \dots + \tau_n)}. \quad (3)$$

Таким образом, ветвящийся процесс с $\lambda = 0$ разделяет два отличных друг от друга типа ветвящихся процессов. Переходными явлениями назовем явления, возникающие при $\lambda \rightarrow 0$.

В настоящей заметке мы приведем предельные теоремы при $t \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$, аналогичные теоремам в $(^4)$, полученным для процессов с одним типом частиц. Изложенные выше результаты для процессов с $\lambda = 0$ могут быть получены как следствие теорем 1 и 2.

§ 2. Обозначим \mathfrak{A} замкнутое компактное (в смысле сходимости по элементам) множество неразложимых матриц вида a с λ , близкими к 0. Будем рассматривать ветвящиеся процессы из класса $K(\mathfrak{A}, \delta, B, c)$. Процесс входит в $K(\{f_k\} \in K)$, если $a \in \mathfrak{A}$, $0 < \delta < b < B < \infty$, $c_{ijl}^{(k)} \leq c < \infty$ ($c \geq 0$).

Определим функцию

$$k(t, x, \lambda) = \frac{e^{\lambda t} \sum_{j=1}^n v_j (1 - x_j)}{1 + \frac{b}{2} g(\lambda, t) \sum_{j=1}^n v_j (1 - x_j)},$$

где $g(\lambda, t) = t$ при $\lambda = 0$ и $g(\lambda, t) = \frac{e^{\lambda t} - 1}{\lambda}$ при $\lambda \neq 0$.

Теорема 1.

$$1 - F_j(t, x) = u_j k(t, x, \lambda) [1 + \eta_j(t, x, \lambda)],$$

где $\eta_j(t, x, \lambda) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$ равномерно по $\{f_k\} \in K$, $0 \leq x_k \leq 1$ ($k = 1, \dots, n$).

Следствие. При $t \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$ равномерно по $\{f_k\} \in K$ $Q_i(t) \sim \frac{2u_i e^{\lambda t}}{bg(\lambda, t)}$.

Теорема 2. При $t \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$ равномерно по $\{f_k\} \in K$ $\max_y |S_k(t, \lambda, x) - S(y)| \rightarrow 0$ (где $S(y)$ определяется (3)).

Наметим вкратце доказательства сформулированных теорем.

Доказательство теоремы 1. Сначала устанавливаем, что $Q(t) = \sum_{k=1}^n Q_k(t) v_k \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$ равномерно по $\{f_k\} \in K$. Далее

положим $r_k(t, x) = \sum_{j=1}^n \pi_{kj} R_j(t, x)$, где $k = 1, \dots, n$, $R_j(t, x) = 1 - F_j(t, x)$.

Матрицу $\Pi = \|\pi_{kj}\|$ выберем так, чтобы: 1) матрица $\Pi \alpha \Pi^{-1}$ имела жордан-

нову форму; 2) первая строчка П была пропорциональна v ; 3) отношения $r_k(t, x) / r_1(t, x)$ ($k \neq 1$) были достаточно малы равномерно по t , $0 \leq x_j \leq n$
 ≤ 1 ($j = 1, \dots, n$), $\{f_k\} \in K$ (это возможно, так как $|r_k| \leq \sum_{j=1}^n |\pi_{kj}| R_j(t, x) \leq$
 $\leq \frac{\max_j |\pi_{kj}|}{\min_i v_i} \sum_{j=1}^n v_j R_j(t, x)$, а $\min_j v_j > \delta_1 > 0$ для любой $a \in \mathfrak{A}$).

Для доказательства теоремы достаточно показать, что при $t \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$ равномерно по $0 \leq x_k \leq 1$ ($k = 1, \dots, n$), $\{f_k\} \in K$

$$\frac{r_k(t, x)}{r_1(t, x)} \rightarrow 0 \quad (k \neq 1); \quad (4)$$

$$r_1(t, x) \sim k(t, x, \lambda), \quad (5)$$

так как из (4) следует, что $R_j(t, x) \sim u_j r_1(t, x)$.

Доказательство (5) проводится аналогично доказательству теоремы 1 в (4). Соотношения (4) могут быть доказаны при помощи неравенства

$$d\rho^2/dt < -\delta_0 \rho^2 + CQ(t) \quad (\delta_0 > 0, C > 0 \text{ — постоянные}, \rho^2 = \sum_{k=2}^n |r_k|^2 \left| \sum_{k=2}^n |r_k|^2 \right|),$$

которое можно получить из (1), применяя преобразования, аналогичные преобразованиям в доказательстве теоремы 2, стр. 121 в (5), если учесть, что $r_k(t, x) / r_1(t, x)$ ($k \neq 1$) равномерно малы.

Доказательство теоремы 2. Если теорема 2 неверна, то существует $\varepsilon > 0$ и последовательность $S_k(t^{(m)}, \lambda^{(m)}, y)$ такие, что $\max_y |S_k(t^{(m)}, \lambda^{(m)}, y) - S(y)| > \varepsilon$ и $t^{(m)} \rightarrow \infty$, $\lambda^{(m)} \rightarrow 0$ при $m \rightarrow \infty$. При помощи теоремы 1 нетрудно подсчитать, что преобразования Лапласа распределений $S^k(t^{(m)}, \lambda^{(m)}, y)$ при $m \rightarrow \infty$ сходятся к $\frac{1}{1 + s_1 + \dots + s_n}$ ($s_j \geq 0, j = 1, \dots, n$). Так как $S(y)$ непрерывна, то отсюда следует, что

$$\max_y |S_k(t^{(m)}, \lambda^{(m)}, y) - S(y)|_{m \rightarrow \infty} \rightarrow 0.$$

Полученное противоречие доказывает теорему.

§ 3. Для процессов с n типами частиц, начинающихся с набора (m_1, \dots, m_n) частиц типов T_1, \dots, T_n при $t \rightarrow \infty$, $\lambda \rightarrow 0$, $m_j \rightarrow \infty$ ($j = 1, \dots, n$) при помощи теоремы 1 и леммы 7 из (4) можно получить аналоги теорем 3 и 4 из (4). Предельные распределения будут сосредоточены на одномерной прямой, а на прямой они будут совпадать с предельными распределениями теорем 3 и 4 из (4).

Автор выражает благодарность Б. А. Севастьянову за постановку задачи и указания, полученные в ходе ее решения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Севастьянов, Усп. матем. наук, 6, № 6 (1951). ² М. Иржина, Чехослов. матем. журн, 7 (82), № 1 (1957). ³ Т. Е. Наггис, Proc. Second Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, 1951. ⁴ Б. А. Севастьянов, Теория вероятностей и ее применен., 4, в. 2 (1959). ⁵ В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, 1947. ⁶ В. П. Чистяков, Резюме доклада, Теория вероятностей и ее применен., 4, в. 4 (1959).

Ю. А. ШАШКИН

**О СХОДИМОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ
В ПРОСТРАНСТВЕ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ**

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 27 XI 1959)

Рассмотрим на некотором компакте Q пространство $C(Q)$ действительных непрерывных функций $f(x)$, $x \in Q$, с нормой $\|f\|_C = \max_{x \in Q} |f(x)|$ и пространство $B(Q)$ действительных ограниченных функций $\varphi(x)$, $x \in Q$, с нормой $\|\varphi\|_B = \sup_{x \in Q} |\varphi(x)|$. Очевидно, что $C(Q)$ является подпространством $B(Q)$. Пусть L_n ($n = 1, 2, \dots$) — последовательность линейных положительных операторов, отображающих $C(Q)$ в $B(Q)$. (Оператор L называется положительным, если для каждой неотрицательной функции $f(x) \in C(Q)$ функция $\varphi(x) = L(f, x) \in B(Q)$ также неотрицательна.)

Определение 1. Систему непрерывных функций $S_m = \{f_0(x), f_1(x), \dots, f_m(x)\}$ назовем K -системой на компакте Q , если для любой последовательности линейных положительных операторов L_n из того, что

$$\|L_n(f_i, x) - f_i(x)\|_B \rightarrow 0 \quad (i = 0, 1, 2, \dots, m)$$

при $n \rightarrow \infty$, следует

$$\|L_n(f, x) - f(x)\|_B \rightarrow 0$$

для любой $f(x) \in C(Q)$. Число m называется порядком системы S_m .

Свойства K -систем изучали: П. П. Коровкин ^(1, 2) (см. также ⁽³⁾) в случае, когда компакт Q является отрезком или окружностью; В. И. Волков ^(4, 5) в случае замкнутой области плоскости; Э. Н. Морозов ⁽⁶⁾ в случае двумерного тора.

Мы будем рассматривать в этой статье только такие K -системы, у которых $f_0(x) \equiv 1$.

Определение 2. Говорят, что система непрерывных функций $S_m = \{f_0(x), f_1(x), \dots, f_m(x)\}$ имеет на компакте Q чебышевский ранг, равный r ($0 \leq r \leq m$), если для любых $m-r+1$ различных точек x_1, \dots, x_{m-r+1} компакта Q ранг матрицы

$$\begin{pmatrix} f_0(x_1) & f_1(x_1) & \dots & f_m(x_1) \\ f_0(x_2) & f_1(x_2) & \dots & f_m(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_0(x_{m-r+1}) & f_1(x_{m-r+1}) & \dots & f_m(x_{m-r+1}) \end{pmatrix}$$

равен $m-r+1$ и найдутся $m-r+2$ различных точек компакта, для которых ранг соответствующей матрицы меньше $m-r+2$. В частности, если $r=0$, то S_m называется системой Чебышева. Это определение чебышевского ранга эквивалентно первоначальному (см., например, ^(7, 8)).

Теорема 1. Для того чтобы на компакте Q существовала хотя бы одна K -система конечного порядка, необходимо и достаточно, чтобы компакт Q имел конечную размерность.

Теорема 2. Для того чтобы система $S_m = \{f_0(x) = 1, f_1(x), \dots, f_m(x)\}$ была K -системой на компакте Q , необходимо и достаточно, чтобы для любой точки $x_0 \in Q$ линейный положительный функционал Φ в пространстве $C(Q)$ однозначно определялся условиями $\Phi(f_i) = f_i(x_0)$, $i = 0, 1, \dots, m$.

Эту теорему можно формулировать в других терминах:

Теорема 3. Для того чтобы система S_m была K -системой на компакте Q , необходимо и достаточно, чтобы отображение F компакта Q на подмножество M m -мерного евклидова пространства E^m , определенное этой системой,

$$F(x) = (f_1(x), f_2(x), \dots, f_m(x)) \in E^m, \quad x \in Q,$$

было гомеоморфным и чтобы выполнялось одно из следующих эквивалентных между собой условий:

каждая точка множества M является экстремальной точкой его выпуклой оболочки;

никакая точка множества M не принадлежит выпуклой оболочке остальной части этого множества;

каков бы ни был симплекс положительной размерности с вершинами из множества M , все его внутренние точки не принадлежат этому множеству.

Из теоремы 3 вытекает

Следствие ⁽⁵⁾. Порядок m и чебышевский ранг r K -системы на любом компакте связаны между собой соотношением $m \geq r + 2$.

Обозначим через $m(Q)$ минимальный порядок K -систем на компакте Q . Естественно возникает вопрос о вычислении $m(Q)$ для любого конечномерного компакта. В этом направлении можно доказать следующую теорему.

Теорема 4. Если компакт Q гомеоморфен n -мерной сфере или ее подмножеству, то $m(Q) \leq n + 1$. Если существует такое непустое подмножество $U \subset Q$, открытое относительно Q , что разность $Q \setminus U$ не вкладывается гомеоморфно в $(n - 1)$ -мерное евклидово пространство E^{n-1} , то $m(Q) \geq n + 1$.

Доказательство. Первое утверждение теоремы следует из того, что на n -мерной сфере существуют такие системы функций порядка $n + 1$, которые являются K -системами на всей сфере и на любом ее замкнутом подмножестве, например:

$$\begin{aligned} f_0 &= 1, \\ f_1 &= \cos x_1, \\ f_2 &= \sin x_1 \cos x_2, \\ &\dots \\ f_n &= \sin x_1 \sin x_2 \dots \sin x_{n-1} \cos x_n, \\ f_{n+1} &= \sin x_1 \sin x_2 \dots \sin x_{n-1} \sin x_n \\ (0 \leq x_i \leq \pi, \quad i &= 1, 2, \dots, n-1; \quad 0 \leq x_n \leq 2\pi). \end{aligned}$$

Второе утверждение следует из одной теоремы К. Борсука ⁽⁹⁾.

Следствие. Если Q является замыканием открытого подмножества n -мерной сферы или n -мерного евклидова пространства, то $m(Q) = n + 1$.

Теорема 5. Пусть Q гомеоморфно замыканию открытого и связного подмножества (т. е. области) n -мерной сферы. Для того чтобы система $S_{n+1} = \{f_0(x) = 1, f_1(x), \dots, f_{n+1}(x)\}$ была K -системой на компакте Q ,

обходимо и достаточно, чтобы она имела чебышевский ранг, равный $(Q) - 2 = n - 1$.

При доказательстве этой теоремы используется

Лемма. Пусть компакт Q удовлетворяет условиям теоремы 5, система S_{n+1} имеет Q чебышевский ранг $n-1$. Тогда для каждой внутренней точки $x_0 \in Q$ существует такой полином

$$p(x, x_0) = \sum_{i=0}^{n+1} c_i f_i(x)$$

о системе S_{n+1} , что

$$p(x_0, x_0) = 0, \quad p(x, x_0) > 0, \quad x \in Q, \quad x \neq x_0$$

Можно убедиться на примерах, что условия, наложенные на компакт, являются в теореме 5 существенными; более того, справедлива следующая теорема.

Теорема 6. Для каждого несвязного компакта Q , содержащего более трех точек, существует система функций порядка $m = m(Q)$ и чебышевского ранга $r = m(Q) - 2$, которая не является K -системой.

Для множества, состоящего из отрезков $[0, \pi/2]$ и $[\pi, 3\pi/2]$, такой системой будет, например, следующая система Чебышева второго порядка:

$$f_0(x) = 1;$$

$$f_1(x) = \begin{cases} \cos x, & x \in [0, \pi/2], \\ 2 + \cos x, & x \in [\pi, 3\pi/2]; \end{cases} \quad f_2(x) = \begin{cases} \sin x, & x \in [0, \pi/2], \\ 2 + \sin x, & x \in [\pi, 3\pi/2]. \end{cases}$$

Рассмотрим теперь K -системы в пространстве периодических функций n -переменных или, другими словами, в пространстве $C(T^n)$, где T^n есть n -мерный тор. Нетрудно видеть, что $m(T^n) = n + 2$ (при $n \geq 2$). Ясно также, что K -системой минимального порядка будет любая система вида

$$f_0(x) = 1, \quad f_1(x), \dots, f_{n+1}(x),$$

$$f_{n+2}(x) = f_1^2(x) + f_2^2(x) + \dots + f_{n+1}^2(x), \quad x \in T^n.$$

где функции $f_1(x), \dots, f_{n+1}(x)$ осуществляют гомеоморфное вложение тора T^n в $(n+1)$ -мерное евклидово пространство, например:

$$f_1 = a_1 \cos x_1,$$

$$f_2 = (a_2 + a_1 \sin x_1) \cos x_2;$$

.....

$$f_n = (a_n + (a_{n-1} + \dots + (a_2 + a_1 \sin x_1) \sin x_2 \dots) \sin x_{n-1}) \cos x_n, \\ f_{n+1} = (a_n + (a_{n-1} + \dots + (a_2 + a_1 \sin x_1) \sin x_2 \dots) \sin x_{n-1}) \sin x_n,$$

$$\left(0 \leq x_i \leq 2\pi, \quad i = 1, 2, \dots, n; \quad a_1 > 0, \quad a_k > \sum_{i=1}^{k-1} a_i, \quad k = 2, 3, \dots, n\right).$$

Поступило
26 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Коровкин, ДАН, 90, № 6, 961 (1953). ² П. П. Коровкин, Уч. зап. Калининск. пед. инст. им. М. И. Калинина, 26, 95 (1958). ³ П. П. Коровкин, Линейные операторы и теория приближений, 1959. ⁴ В. И. Волков, ДАН, 115, № 1, 17 (1957). ⁵ В. И. Волков, Уч. зап. Калининск. пед. инст. им. М. И. Калинина, 26, 27 (1958). ⁶ Э. Н. Морозов, там же, 26, 129 (1958). ⁷ Г. Ш. Рубинштейн, ДАН, 102, № 3, 451 (1955). ⁸ А. Л. Гаркавый, Изв. АН СССР, сер. матем., 23, № 1 (1959). ⁹ К. Воргсук, Bull. Acad. Sci. Pol., 5, № 4, 351 (1957).

А. Б. АЛМАЗОВ

СПЕКТР ИДЕАЛЬНОГО ФЕРМИ-ГАЗА В РЕШЕТКЕ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 8 XII 1959)

Рассмотрим систему, гамильтониан которой H обладает симметрией решетки одноатомного кристалла. Пусть $\varphi(r)$ — функция трех пространственных координат, обладающая следующими свойствами:

1. Если r_v — радиус-вектор v -го узла решетки, $v = 1, 2, \dots, N$, то функции $\varphi_v(r) \equiv \varphi(r - r_v)$ линейно независимы и, следовательно, могут быть ортогонализованы, например, по Боголюбову — Лёвдину ⁽¹⁾. Обозначим набор ортонормированных функций, полученных на основе φ_v , через $\Phi_v(r)$, так что $\int \Phi_v^* \Phi_v dr = \delta_{vv}$.

2. Зависимость матричных элементов $H_{vv'} = \int \Phi_v^* \Phi_{v'} dr$ от расстояния между узлами v и v' , т. е. от радиуса R_η η -й координационной сферы, имеет вид

$$H_{vv'} = \beta \exp(-\alpha R_\eta^2 \pi / d^2), \quad \eta = 1, 2, \dots, \quad (1)$$

где β — параметр с размерностью энергии, $\beta < 0$; α — безразмерный параметр ($\alpha = K'/K$, где K' и K — полные эллиптические интегралы); d — постоянная решетки.

Если при этих условиях искать волновую функцию (квази-) частицы в виде линейной комбинации функций Φ_v , то решение получаемого обычным путем вексового уравнения приводит к следующим значениям для энергии частицы:

для простой кубической решетки

$$E(k_x, k_y, k_z; \alpha) = -\vartheta_3(k_x) \vartheta_3(k_y) \vartheta_3(k_z); \quad (2)$$

для кубической объемноцентрированной решетки

$$E(k_x, k_y, k_z; \alpha) = -\vartheta_3(k_x) \vartheta_3(k_y) \vartheta_3(k_z) - \vartheta_2(k_x) \vartheta_2(k_y) \vartheta_2(k_z); \quad (3)$$

для кубической гранецентрированной решетки

$$E(k_x, k_y, k_z; \alpha) = -\vartheta_3(k_x) \vartheta_3(k_y) \vartheta_3(k_z) - \vartheta_3(k_x) \vartheta_2(k_y) \vartheta_2(k_z) - \vartheta_2(k_x) \vartheta_3(k_y) \vartheta_2(k_z) - \vartheta_2(k_x) \vartheta_2(k_y) \vartheta_3(k_z). \quad (4)$$

Здесь k_x, k_y, k_z — компоненты квазимпульса, деленного на 2π ; энергия отсчитывается от $E_0 = H_{vv} - \beta$; единицей энергии считается $|\beta|$, единицей длины d и используется такая запись тета-функций, при которой периодом этих функций является единица ⁽²⁾: $\vartheta_3(v+1) = \vartheta_3(v)$, $\vartheta_2(v+1) = -\vartheta_2(v)$ и т. д.

Из свойств тета-функций вытекает, что ближайшая к началу координат в k -пространстве область однозначности выражений (2) — (4) совпадает с зоной Бриллюэна, определенной обычным образом, и что эти выражения инвариантны по отношению ко всем операциям симметрии, преобразующим зону Бриллюэна в себя. Выражения (2) — (4) справедливы

при соблюдении циклических условий и после перехода к пределу $N \rightarrow \infty$. Заметим, что условия теоремы Ледермана (3, 12) в данном случае не выполняются, и введение циклических условий должно быть оправдано особенно.

В формулах (2) — (4) наименьшей энергии соответствует $k_x = k_y = k_z = 0$, а наибольшей, например в случае объемноцентрированной решетки, $k_x = k_y = k_z = 1$. Если в (3) произвести замену $k_i \rightarrow 1 - k_i$ для всех $i = x, y, z$, то она переходит в

$$E = -\vartheta_3(k_x)\vartheta_3(k_y)\vartheta_3(k_z) + \vartheta_2(k_x)\vartheta_2(k_y)\vartheta_2(k_z). \quad (5)$$

При этом $k = 0$ соответствует наибольшая энергия, $k_i = 1$ — наименьшая. Счет состояний ведется сверху.

Для многих вопросов существенно знать плотность состояний $S(E)$, которая равна площади поверхности S в k -пространстве, изображаемой уравнениями (2) — (4) при фиксированном E . При записи как в форме (2) — (4), так и в виде выражений типа (5) поверхности постоянной энергии представляют собой замкнутые поверхности, облагающие обоих случаях точки $k = 0$. (Чтобы представить себе это наглядно, следует иметь в виду, что точки поверхности зоны Бриллюэна отождествляются, вообще говоря, попарно, так что зона Бриллюэна топологически изоморфна тору.) Поэтому $S(E)$ растет как при увеличении энергии от наименьшего ее значения, так и при уменьшении ее от наибольшего значения. С другой стороны, очевидно, что площади $S(E)$ всюду конечны.

Таким образом, пересечение монотонных кривых $S = S(E)$, изображающих плотность состояний, происходит в особой точке, где $S(E)$ конечна, но ее производная разрывна. На существование этой особой точки указывалось из топологических соображений (4). При практический интересных α особая точка смешена в сторону больших энергий. Поэтому низкоэнергетическую ветвь плотности состояний можно грубо аппроксимировать параболой, а высокоенергетическую — вертикальной прямой. Именно этим обстоятельством объясняется тот факт, что модель Зоммерфельда для электронов удовлетворительно объясняет некоторые свойства металлов.

Рассмотрим для определенности электронный газ в решетке, для которого взаимодействие между электронами учтено в какой-либо форме самосогласования. В этой модели малым α соответствует приближение почти свободных электронов, а большим α — приближение сильной связи. Поэтому можно считать количественной мерой соответственно «металличности» или «ковалентности» (ионности) кристалла. Параметрами α и β задаются все характеристики зоны, за исключением ее положения; положение зоны определяется величиной E_0 . В частности, плотность состояний с точностью до нормировки определяется только одним α . Для металлов α не очень велик, и при небольших $|k|$ поверхности постоянной энергии не очень анизотропны. Поэтому ниже уровня Ферми зависимость S от E можно оценивать следующим образом. По теореме о среднем имеем $S = 4\pi R^2 E$.

Для оценки зависимости R_E от E , например для объемноцентрированной решетки, рассмотрим сферу радиуса R в k -пространстве. Пусть энергии, соответствующие точкам пересечения этой сферы с направлениями $\langle 200 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, равны E_1 , E_2 и E_3 . Тогда для E , соответствующей взятому R , можно принять $E = (E_1 + E_2 + E_3)/3$ или $E = (E_1 E_2 E_3)^{1/3}$. При $\alpha \lesssim 1$ эти две величины лишь немного отличаются друг от друга. Уровень Ферми можно отождествить с полученной таким образом энергией для сферы, вырезающей из зоны Бриллюэна половину ее объема. На рис. 1 изображена плотность состояний, вычисленная по

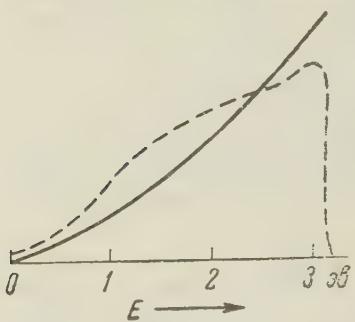


Рис. 1

кривых $S = S(E)$, изображающих плотность состояний, происходит в особой точке, где $S(E)$ конечна, но ее производная разрывна. На существование этой особой точки указывалось из топологических соображений (4). При практический интересных α особая точка смешена в сторону больших энергий. Поэтому низкоэнергетическую ветвь плотности состояний можно грубо аппроксимировать параболой, а высокоенергетическую — вертикальной прямой. Именно этим обстоятельством объясняется тот факт, что модель Зоммерфельда для электронов удовлетворительно объясняет некоторые свойства металлов.

Рассмотрим для определенности электронный газ в решетке, для которого взаимодействие между электронами учтено в какой-либо форме самосогласования. В этой модели малым α соответствует приближение почти свободных электронов, а большим α — приближение сильной связи. Поэтому можно считать количественной мерой соответственно «металличности» или «ковалентности» (ионности) кристалла. Параметрами α и β задаются все характеристики зоны, за исключением ее положения; положение зоны определяется величиной E_0 . В частности, плотность состояний с точностью до нормировки определяется только одним α . Для металлов α не очень велик, и при небольших $|k|$ поверхности постоянной энергии не очень анизотропны. Поэтому ниже уровня Ферми зависимость S от E можно оценивать следующим образом. По теореме о среднем имеем $S = 4\pi R^2 E$.

Для оценки зависимости R_E от E , например для объемноцентрированной решетки, рассмотрим сферу радиуса R в k -пространстве. Пусть энергии, соответствующие точкам пересечения этой сферы с направлениями $\langle 200 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, равны E_1 , E_2 и E_3 . Тогда для E , соответствующей взятому R , можно принять $E = (E_1 + E_2 + E_3)/3$ или $E = (E_1 E_2 E_3)^{1/3}$. При $\alpha \lesssim 1$ эти две величины лишь немного отличаются друг от друга. Уровень Ферми можно отождествить с полученной таким образом энергией для сферы, вырезающей из зоны Бриллюэна половину ее объема. На рис. 1 изображена плотность состояний, вычисленная по

близиам (5) этим способом, для натрия, $\beta = 0,6$ эв, $\alpha = 1,1$ ($\theta = 40^\circ$, где — модулярный угол, $\sin^2 \theta = \frac{9}{2}/\frac{9}{3}$). При таком α отношение ширин зон направлений $\langle 002 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ близко к величине этого отношения, полученного методом ячеек (6). Пунктиром обозначены данные Скиннера, полученные по результатам измерений интенсивности мягкого рентгеновского излучения (7). Для меди также путем сопоставления с методом ячеек (6) найдено $\beta = 1,4$ эв, $\alpha = 1,0$; при этом изменение E с увеличением k по фиксированным направлениям близко к расчетам на основе интерполяционного метода ЛКАФ (8). Для лития плотность состояний приблизительно при том же α лишь немногого отличается от расчетов методом ячеек (10).

Таким образом, излагаемый здесь параметрический метод решения задачи одного тела в поле решетки может давать не худшие результаты, чем другие методы. К числу преимуществ метода относятся прежде всего отсутствие специальных предположений о структуре гамильтониана и широкий выбор в выборе пробных функций. Как известно (11), именно произвольный выбор самосогласованного потенциала, граничных условий (в методе ячеек) или пробных функций (в виде, например, линейных комбинаций атомных функций) является источником неконтролируемых ошибок. Параметры α и β можно непосредственно сравнивать с опытом и определять их оптимальные значения.

Покажем, что требования, налагаемые на пробную функцию, можно идиоизменять. Пусть, например, интегралы $\int \Phi_v^* H \Phi_v dr$ расходятся, функции Φ_v ортогональны, но не нормируются на единицу, и пределы $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V \Phi_v^* H \Phi_v dr$ и $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V \Phi_v^* \Phi_v dr$ существуют. Тогда, видоизменяя условия 1 и 2, можно выразить энергию как функцию волнового вектора в форме (2)–(4).

Можно также заменить экспоненциальную зависимость (1), например, степенной: $H_{vv'} = aR^{-s/2}$, $s > 0$. Тогда на основе борновского метода суммирования по узлам решетки (12) можно показать, что энергии пропорциональны трансформантам Меллина функций (2)–(4):

$$E_1(k_x, k_y, k_z) = A(a, s) \int_0^\infty E(k_x, k_y, k_z; u) u^{s/2-1} du.$$

Наконец, ограничение одноатомными кристаллами тоже несущественно, о всяком случае для электронов. Именно, в определении r_k можно считать r_k не координатами узлов, а координатами соответствующих точек примитивных ячеек.

Автор выражает благодарность Я. К. Сыркину за интерес к работе.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
2 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Київ, 1949; Р. О. Löwen, Ark. Mat., Astron. och Fys., 35A, 30 (1949). ² Е. Т. Уиттекер, Г. Н. Атсон, Курс современного анализа, 1934. ³ W. Ledermann, Proc. Roy. Soc., 182, 362 (1944). ⁴ L. Van Hove, Phys. Rev., 89, 1189 (1953). ⁵ G. W. and M. Spenceley, Smithsonian Elliptic Functions Tables, 1947. ⁶ D. J. Howarth, H. Jones, Proc. Phys. Soc., A65, 355 (1952). ⁷ H. W. B. Skinner, Proc. Progr. Phys., 5, 257 (1939). ⁸ D. J. Howarth, Proc. Roy. Soc., A220, 513 (1953). ⁹ J. C. Slater, G. F. Koster, Phys. Rev., 94, 1498 (1954). ¹⁰ R. H. Parmenter, Phys. Rev., 94, 1498 (1954). ¹¹ F. Неггман, Rev. Mod. Phys., 30, 102 (1958). ¹² М. Борн, Хуан-Куньин, Проблемы современной физики, № 3, 101 (1949). ¹³ М. Борн, Хуан-Куньин, Математическая теория кристаллических решеток, М., 1958.

Д. А. БОЧВАР и Н. П. ГАМБАРЯН

МЕРА ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНА В АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 7 XII 1959)

Основываясь на принадлежащей М. Борну интерпретации квадрата модуля волновой функции системы n частиц как плотности вероятности конфигурации системы, возможно применить для описания квантовомеханической системы сложившееся в последние годы в теории вероятностей общее понятие энтропии случайной величины.

Пусть, например, задано уравнение Шредингера (не содержащее времени) для системы Σn частиц

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1)$$

где $\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$, $\int |\psi|^2 d\tau = 1$, $d\tau = d\tau_1 \dots d\tau_n$, $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$ и R — пространство конфигураций, в котором определена функция ψ .

Тогда, применяя понятие энтропии непрерывной случайной величины (^{1, 2}), можем определить для стационарного состояния ψ_k системы Σ энтропию H_k равенством

$$H_k = - \int |\psi_k|^2 \lg |\psi_k|^2 d\tau, \quad (2)$$

где \lg обозначает логарифм при произвольно выбранном основании, которое должно выбираться одним и тем же при сравнении различных энтропий (так же как и начало отсчета) *.

Величину H_k мы рассматриваем как меру неопределенности в расположении частиц.

Рассматривая атомно-молекулярные системы, мы будем считать ядра фиксированными в пространстве. В случае одноэлектронной системы вполне естественно называть величину H_k делокализацией электрона. Но и в случае многоэлектронной системы можно определить величину для одного электрона (волновая функция предполагается учитывающей обмен электронов); для этого вместо $|\psi|^2$, т. е. квадрата модуля многоэлектронной собственной функции, в качестве плотности вероятности (^{3, 4}) возьмем

$$\Phi_k(\tau_i) = \int |\psi_k|^2 d\tau_1 \dots d\tau_{i-1} d\tau_{i+1} \dots d\tau_n. \quad (3)$$

* Выбранное определение H_k можно было бы дополнить в его правой части аддитивным членом $-\lg l_\tau$, определяющим начало отсчета на шкале энтропий, в принципе произвольное, но при сравнении энтропий непременно фиксированное.

** Плотность вероятности нахождения электрона в системе из n электронов равна в точке (x_i, y_i, z_i) $n\Phi_k(\tau_i)$; мы определяем делокализацию, рассчитанную на один электрон. Величина $\Phi_k(\tau_i)$ представляет собой диагональный матричный элемент соответствующей матрицы плотности.

тда

$$h_k = - \int \Phi_k \lg \Phi_k d\tau_i \quad (4)$$

Таким образом возможно определить делокализацию электрона и в многоэлектронной системе. Очевидно, что делокализация, так определяемая, — характеристика, существенная для описания электронного строения атомно-молекулярной системы и притом такая, определение которой не связано ни с какими приближенными методами квантовомеханических расчетов *; с другой стороны численное значение H_k или h_k , вычисляемое с помощью некоторой волновой функции системы, зависит, конечно, от того, является ли применяемая волновая функция точной или приближенной, и в последнем случае — от степени аппроксимации. Можно, далее, определить делокализацию электрона в атомно-молекулярной системе относительно выбранных координат или координат. Так, например, делокализация электрона относительно координат x_i, y_i может быть определена с помощью плотности вероятности

$$\Phi_k(x_i, y_i) = \int \Phi_k(\tau_i) dz_i \quad (5)$$

следующим образом

$$h_{k, x_i, y_i} = \int \Phi_k(x_i, y_i) \lg \Phi_k(x_i, y_i) dx_i dy_i. \quad (6)$$

Величина h_{k, x_i, y_i} не зависит от выбора значения индекса i ($i=1, 2, \dots$), если исходная волновая функция Φ_k учитывает перестановки электронов, потому может быть записываема проще в виде $h_{k, x, y}$.

Эти последние величины позволяют детализировать картину делокализации электрона в атомно-молекулярных системах.

В качестве иллюстрации к введенным определениям приведем расчет делокализации для некоторых простейших систем **.

Делокализация электрона в основном состоянии атома водорода равна

$$H_{1sH} = \ln \pi a_0^3 + 3.$$

Делокализация электрона в возбужденных 2 s - и 2 p -состояниях, естественно, больше, чем в основном состоянии, причем для не имеющего выделенного направления в пространстве 2 s -состояния она больше, чем для 2 p -состояния. Именно, значения энтропийного интеграла для электрона в 2 s - и 2 p -состояниях атома водорода соответственно равны

$$H_{2sH} = \ln \pi a_0^3 + 6,966, \quad H_{2pH} = \ln \pi a_0^3 + 6,12.$$

Очевидно, что в основном состоянии иона гелия делокализация электрона должна быть значительно меньше, чем в основном состоянии атома водорода. Действительно, энтропийный интеграл электрона в 1s-состоянии иона гелия He^+ равен

$$H_{1s\text{He}} = \ln \pi a_0^3 + 0,92.$$

Образование связи между двумя атомами водорода приводит к увеличению делокализации электрона: энтропийный интеграл для электрона на основной молекулярной орбите молекулы водорода (вычислен в одноэлектронном приближении без учета взаимодействия электронов методом ЛКАО

* В отличие от характеристик, составляющих в квантовой химии так называемые молекулярные диаграммы (порядки связей, индексы свободных валентностей, заряды атомов), определения которых зависят от выбора приближенного метода расчета.

** В расчетах принимала участие Э. С. Богатова.

МО с учетом интеграла перекрывания) несколько больше, чем для элек-
рона в основном состоянии атома водорода:

$$H_{1\sigma_{H_2}} = \ln \pi a_0^3 + 3,24.$$

На разрыхляющей орбите, напротив, делокализация меньше:

$$H_{1\sigma_{H_2}^*} = \ln \pi a_0^3 + 2,75.$$

При вычислении энтропийных интегралов мы пользовались натураль-
ными логарифмами, $H = - \int |\psi|^2 \ln |\psi|^2 d\tau$. В значение их входит пос-
янная $\ln \pi a_0^3$ (a_0 — радиус Бора), зависящая от выбора системы едини-

С точки зрения определенных выше понятий возможен новый подх-
од к ряду проблем электронного строения атомно-молекулярных систем и,
частности, к проблеме сопряжения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
27 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Винер, Кибернетика, М., 1958. ² В. С. Пугачев, Теория случайных
функций, М., 1957. ³ L. Pauling, E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics,
N. Y., 1935. ⁴ Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, М.—Л., 1948.

М. Н. БРИЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОСНОВНОГО КРАЯ РЕНТГЕНОВСКИХ
СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТИТАНА В ТИТАНАХ БАРИЯ
ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ ДЛЯ BaTiO_3

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 7 XII 1959)

Исследования тонкой структуры рентгеновского K -края поглощения титана в титанатах бария^(1, 2) показали, что структура основного края поглощения в монотитанате при комнатной температуре существенно отличается от таковой для тетратитаната и связана с кристаллической структурой единения и состоянием поляризации атомов в нем. Для более детального изучения этого явления и проверки некоторых предположений, высказанных⁽²⁾ в ходе теоретического обсуждения, представляло большой интерес экспериментальное исследование температурной зависимости тонкой структуры основного края поглощения титана в титанатах бария в области температур, близких к точке сегнетоэлектрического превращения для монотитаната.

В настоящей статье излагаются результаты такого исследования. Спектры поглощения были получены при помощи фокусирующего узла-спектрографа описанной ранее конструкции⁽³⁾. Анализатором служил кристалл варца с постоянной решетки $d = 3,336 \text{ \AA}$, зогнутый по радиусу 250 см.

Линейная дисперсия прибора в рассматриваемой области длины волн 2,5 $\text{\AA}/\text{мм}$. Анод рентгеновской трубы золоченый. Линиями сравнения служили линии Au/α_1 и $\text{AsK}\alpha_1$ в торовом порядке отражения. Режим работы трубы 11 кВ и 50 мА, экспозиции 3—5 час. Спектры регистрировались фотографически в условиях, аналогичных описанным в^(1, 2).

Для нагревания образцов была сконструирована и изготовлена специальная печь (рис. 1), представлявшая керамическую трубку, нагреваемую наружной на нее спиралью. Температуру нагревателя можно было регулировать в пределах 18—400° и поддерживать постоянной с точностью 2,5°. Измерение температур производилось термопарой железо — константан. На концах трубы нагревателя помещались медные фланцы, которые охлаждались проточной водой и были снабжены специальными окошками. Окошки закрывались тонким слоем целлулоида. Нагревательная спираль наружу покрывалась слоем каолина в смеси с асбестом. В средней части нагревателя была сделана прорезь, через которую в нагреватель вставлялся поглотитель и прилегающая к нему термопара. Снаружи прорезь плот-

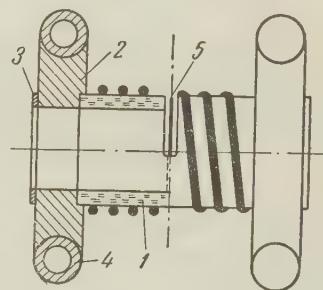


Рис. 1. Печь для нагревания поглотителей. 1 — керамическая трубка; 2 — металлический фланец; 3 — целлULOид, закрывающий окошки; 4 — трубка водяного охлаждения; 5 — поглотитель

но закрывалась асбестом. Как показали контрольные промеры температуры внутри нагревателя, она с точностью 3—4° оставалась неизменной вдоль диаметра выбранного сечения. Нагреватель располагался в горизонтальном положении между рентгеновской трубкой и кристаллом, так что рентгеновские лучи, направленные вдоль оси трубы нагревателя, проходили сквозь поглотитель. Расстояние от анода рентгеновской трубы до кристалла 10 см. В этих условиях, как показала проверка, кристалл нагревался.

В отличие от общепринятого метода изготовления поглотителей, описанного, например, в (4), поглотители, использованные в настоящей работе

для придания им необходимой теплостойкости изготавливались на основе клея БФ-2. Мелкодисперсный поршок исследуемого соединения тщательно взбалтывался растворе клея БФ-2 в спирте и выливался на гладкую поверхность алюминиевой фольги толщиной 0,01 мм. Таким образом, в готовом виде поглотитель представлял собой листочек фольги с наклеенными на нее слоем исследуемого вещества. Поверхностная плотность поглотителей выбиралась близкой к 7 mg/cm^2 . Для придания поглотителю большей механической прочности алюминиевая фольга с поглощающим веществом наклеивалась на тонкое, но жесткое алюминиевое кольцо, диаметр которого равнялся внутреннему диаметру трубы нагревателя. В таком виде поглотитель вставлялся в нагреватель.

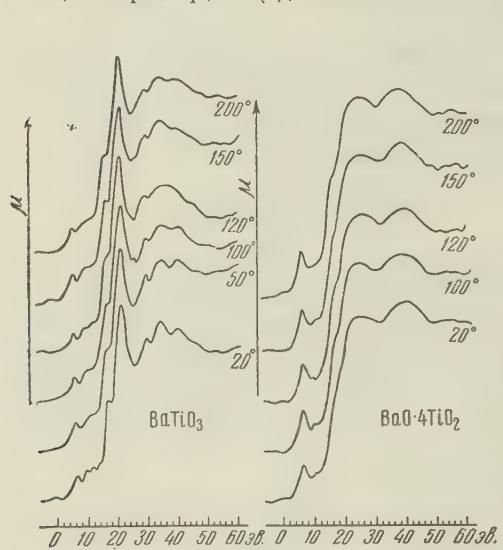


Рис. 2. Микрофотограммы K -края поглощения титана в титанатах бария при разных температурах

Рентгеновские спектры поглощения титана в моно- и тетратитанате бария исследовались по обе стороны от температуры Кюри для BaTiO_3 (120°) в интервале от 20 до 200°. Для каждого из титанатов при данной температуре было получено от 7 до 10 независимых спектрограмм, которые фотометрировались в трех сечениях по высоте спектра и после усреднения и пересчета в шкале электроновольт сопоставлялись. Полученные таким образом спектры поглощения титана в моно- и тетратитанате бария при температурах 20; 50; 100; 120; 150 и 200° приведены на рис. 2.

Рассмотрение полученных результатов позволяет сделать следующие заключения о тонкой структуре спектров:

1. Полностью подтверждается сделанный ранее вывод о существенно различии тонкой структуры рентгеновского края поглощения титана в титанатах бария с различным соотношением BaO и TiO_2 . Как показывают результаты настоящей работы, это имеет место при всех исследованных температурах.

2. Зависимость тонкой структуры основного края поглощения титана в монотитанате от температуры обнаруживает следующие закономерности.

По мере повышения температуры от 20 до 100° наблюдается заметное и систематическое увеличение степени размытости структуры, которая становится максимальной в точке Кюри. Выше этой точки интенсивность флюктуаций и четкость тонкой структуры в крае поглощения титана в соединении много меньше, чем в сегнетоэлектрической области, и очень мало зависит от температуры.

3. В несегнетоэлектрическом тетратитанате бария зависимости тонкой структуры от температуры практически не наблюдается.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность Э. Е. Вайнштейну и И. Б. Старому за предложение темы настоящей работы, помочь в ее выполнении и участие в обсуждении полученных результатов.

Одесский государственный педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Поступило
8 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль, И. Б. Старый, ДАН, 122, 201 (1958). ² Э. Е. Вайнштейн, М. Н. Бриль, Ю. Ф. Копелев, ДАН, 126, 44 (1959). ³ И. Б. Старый, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 798 (1956). Э. Е. Вайнштейн, И. Б. Старый, М. Н. Бриль, ДАН, 105, 943 (1955).

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и Ал. М. ЕЛЬЯШЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И СПЕЦИФИЧНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ
НУКЛЕОТИДОВ НА РЕДУПЛИКАЦИЮ
ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 5 XI 1959)

В работе одного из нас (1) была предложена модельная статистическая теория редупликации дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). В настоящей работе рассмотрено влияние на процесс редупликации важных энтропийных и энергетических факторов: взаимодействия ДНК с растворителем (водой), специфичности присоединения нуклеотидов, а также гибкости свободной цепи ДНК.

Воспользуемся ранее описанной моделью (1). Двойная спираль ДНК состоит из двух полимерных цепей по N звеньев в каждой. В окружающем растворе содержится $n - M$ молекул воды и M свободных нуклеотидов четырех сортов, содержащих тимин, цитозин, гуанин и аденин (2). Для простоты считаем количества всех четырех нуклеотидов в растворе одинаковыми, равными $M/4$. Энергия, выделяемая при полимеризации пары нуклеотидов, равна $-\varepsilon_1$, энергия водородной связи, соединяющей два нуклеотида в двойной спирали, равна $-\varepsilon_2$. Считаем по-прежнему, что разрыв водородных связей происходит на одном из концов двойной спирали. В момент редупликации имеется $2r$ звеньев, разделенных цепей, к которым с выигрышем энергии ε_2 могут присоединиться любые нуклеотиды из раствора. Если рядом присоединились два «подходящих» нуклеотида, то они полимеризуются с выигрышем энергии ε_1 . К данному свободному звену может присоединиться также молекула воды с выигрышем энергии ε_3 (3). Будем характеризовать состояние r -членной освободившейся цепи набором величин σ_j ($j = 1, 2, \dots, r$), где σ_j относится к j -му звену и равно 0, если присоединился «подходящий» нуклеотид, +1, если присоединился «неподходящий» нуклеотид, и -1, если звено осталось свободным. Для состояния с данным набором $\{\sigma_j\}$ число присоединенных к двум освободившимся цепям «подходящих» нуклеотидов равно

$$2l = 2 \left(r - \sum_{j=1}^r \sigma_j^2 \right). \quad (1)$$

Общее число присоединенных нуклеотидов равно

$$2m = 2 \left(r - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^r \sigma_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^r \sigma_j \right). \quad (2)$$

Число свободных звеньев равно $2(r - m)$. Статистическая сумма за-чишется в виде

$$Q = \sum_{r=0}^N \sum_{\{\sigma_j\}} Q_{12} Q_3 Q_4, \quad (3)$$

де

$$Q_{12} = q^{2N} \exp \frac{2(N-1)\varepsilon_1 + (N-r)\varepsilon_2}{kT} Z^{2(r-m)} \quad (4)$$

относится к нуклеотидам двух частично разделившихся цепей. Здесь q — внутренняя статистическая сумма такого нуклеотида; Z — число дополнительных конформаций звена, к которому не присоединился новый нуклеотид. Очевидно, что Z определяет гибкость цепи ДНК.

$$Q_3 = q^{2m} \exp \left(\frac{2 \sum_{j=1}^r V_{j,j+1}}{kT} \right) 3^{2(m-l)} \quad (5)$$

относится к $2m$ вновь присоединенных нуклеотидов, причем

$$V_{j,j+1} = -\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \sigma_j^2 + \varepsilon_1 \sigma_{j+1}^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_2 \sigma_j - \varepsilon_1 \sigma_j^2 \sigma_{j+1}^2. \quad (6)$$

Фактор $3^{2(m-l)}$ отвечает возможности присоединения к каждому звену любого из трех «неподходящих» нуклеотидов. Q_4 представляет собой статистическую сумму свободных нуклеотидов и молекул воды — свободных и адсорбированных на ДНК

$$Q_4 = q'^{M-2m} \sum_{p=0}^{2(r-m)} Q'_p, \quad (7)$$

где q' — внутренняя статистическая сумма свободного нуклеотида, а Q'_p — статистическая сумма молекул воды в состоянии, соответствующем присоединению p молекул воды к свободным звеньям двух цепей ДНК.

Имеем

$$Q'_p = q_0^p q_0'^{n-M-p} \frac{(2r-2m)!}{p! (2r-2m-p)!} \exp \frac{p\varepsilon_3}{kT} \cdot R_p, \quad (8)$$

где q_0 — внутренняя статистическая сумма присоединенной, а q'_0 — свободной молекулы воды и R_p характеризует смешение воды с нуклеотидами

$$R_p = \frac{(n-2m-p)!}{(n-M-p)! \prod_{i=1}^4 \left(\frac{M}{4} - m_i \right)!}; \quad (9)$$

m_i — число присоединившихся нуклеотидов сорта i , $m_1 + m_2 + m_3 + m_4 = 2m$.

Если $n \gg M \gg m_1, m_2, m_3, m_4$, то R_p практически не зависит от m_i , а только от их суммы. Пользуясь формулой Стирлинга, получаем

$$R_p \approx \left(\frac{n}{n-M} \right)^n \left(\frac{4(n-M)}{M} \right)^M \left(\frac{M}{4n} \right)^{2m} \left(\frac{n-M}{n} \right)^p. \quad (10)$$

По формуле бинома получаем

$$Q_4 = q'^{M-2m} q_0'^{n-M} \left(1 + \frac{q_0}{q'_0} \frac{n-M}{n} \exp \frac{\varepsilon_3}{kT} \right)^{2(r-m)} \left(\frac{n}{n-M} \right)^n \left(\frac{4(n-M)}{M} \right)^M \left(\frac{M}{4n} \right)^{2m}. \quad (11)$$

Окончательно получаем

$$Q = \sum_{r=0}^N K e^{DrJ}, \quad (12)$$

где

$$K = \left(\frac{n}{n-M} \right) \left(\frac{4(n-M)}{M} \right)^M q_0'^{n-m} q'^M q^{2N} \exp \frac{2\epsilon_1(N-1) + N\epsilon_2}{kT}, \quad (13)$$

$$J = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left[\sum_{j=1}^r (A\sigma_j + B\sigma_j^2\sigma_{j+1}^2 + C\sigma_j^2) \right], \quad (14)$$

$$D = \frac{2\epsilon_1 + \epsilon_2}{kT} + 2\ln \left(\frac{q}{q'} \frac{M}{4n} \right), \quad (15)$$

$$A = \frac{\epsilon_2}{kT} + \ln \left(\frac{q}{q'} \frac{M}{4n} \right) + \ln 3 - \ln \left(1 + \frac{q_0}{q_0'} \frac{n-M}{n} \exp \frac{\epsilon_3}{kT} \right) - \ln Z, \quad (16)$$

$$B = \frac{2\epsilon_1}{kT}, \quad (17)$$

$$C = -\frac{4\epsilon_1 + \epsilon_2}{kT} - \ln \left(\frac{q}{q'} \frac{M}{4n} \right) + \ln 3 + \ln \left(1 + \frac{q_0}{q_0'} \frac{n-M}{n} \exp \frac{\epsilon_3}{kT} \right) + \ln Z, \quad (18)$$

J вычисляется по методу Изинга (4). J может быть представлено в виде следа некоторой матрицы Λ' . Элементы матрицы Λ имеют в нашем случае вид

$$\Lambda_{\sigma\sigma'} = \exp (A\sigma' + B\sigma^2\sigma'^2 + C\sigma'^2), \quad (19)$$

причем $\sigma, \sigma' = 0, +1, -1$. След матрицы Λ' равен r -й степени наибольшего корня λ_{\max} характеристического уравнения

$$|\Lambda - D| = 0, \quad (20)$$

I — единичная матрица. Уравнение (20) имеет вид

$$\lambda^3 - \lambda^2 (1 + 2e^{B+C} \operatorname{ch} A) + 2\lambda \operatorname{ch} A (e^{B+C} - e^C) = 0. \quad (21)$$

Имеем

$$Q = K \sum_{r=0}^N (e^D \lambda_{\max})^r = K \frac{(e^D \lambda_{\max})^{N+1} - 1}{e^D \lambda_{\max} - 1}. \quad (22)$$

При фиксированном r среднее число присоединенных «подходящих» нуклеотидов равно

$$\bar{r} = r - r \frac{\partial \ln \lambda_{\max}}{\partial C}. \quad (23)$$

Среднее значение r

$$\bar{r} = \frac{\partial \ln Q}{\partial D} = \frac{N e^{D(N+2)} \lambda_{\max}^{N+2} - (N-1) e^{D(N+1)} \lambda_{\max}^{N+1} + e^D \lambda_{\max}}{e^{D(N+2)} \lambda_{\max}^{N+2} - e^{D(N+1)} \lambda_{\max}^{N+1} - e^D \lambda_{\max} + 1}. \quad (24)$$

Так как ϵ_1 имеет порядок величины 10 ккал/моль, $e^B \gg 1$, ϵ_2 имеет порядок величины 4 ккал/моль. Тогда корни уравнения (21) имеют вид

$$\lambda_1 = 0, \lambda_2 \approx 1, \lambda_3 \approx e^{B+C+A} + e^{B+C-A},$$

причем $B + C + A < 0$, $|B + C + A| \gg 1$.

Рассмотрим следующие случаи:

1) $B + C - A < 0$. Тогда $\lambda_{\max} = \lambda_2$ и $\bar{r} = r$. Если $D < 0$, то $\bar{r} \approx 0$; если $D > 0$, то $\bar{r} \approx N$. Таким образом, при переходе D через нуль происходит редупликация;

2) $B + C - A > 0$. Тогда $\lambda_{\max} = \lambda_3$, $\bar{l} = 0$ и $\bar{m} = 0$. Если $B + C - A + D < 0$, то $\bar{r} \cong 0$ и двойная спираль сохраняется, а если $B + C - A + D > 0$, то $\bar{r} \cong N$, и двойная спираль разделяется на две сольватированные цепи, закручивающиеся в клубки (фактор $\ln Z$), т. е. происходит денатурация. Денатурация происходит при $B + C - A + D = 0$.

3) $B + C - A = 0$. При этом $\lambda_2 \cong \lambda_3$, и нужно использовать оба корня. Имеем

$$\bar{l} = r - \frac{\partial \ln (\lambda_2^r + \lambda_3^r)}{\partial C} = \frac{r}{2}. \quad (25)$$

Если $D < 0$, то $\bar{r} \cong 0$; если $D > 0$, то $\bar{r} \cong N/2$, т. е. половина взвеси цепи адсорбирована нуклеотиды, и половина адсорбирована молекулы воды. При $D > 0$ достаточно небольшого отклонения $B + C - A$ от 0, чтобы могла осуществиться редупликация или денатурация.

Оба перехода тем более резки, чем больше N ⁽¹⁾. Мы видим, что концентрация нуклеотидов, необходимая для редупликации, в 4 раза больше, чем найденная без учета специфичности присоединения нуклеотидов ⁽¹⁾. Судьба ДНК зависит от гибкости цепи и разности энергий сольватирования и полимеризации. При больших Z и ε_3 возможна не редупликация, а денатурация. В дальнейшем необходимо учесть при расчетах и электростатические взаимодействия в цепи и ДНК с растворенными ионами.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
5 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Волькенштейн, ДАН, 130, № 3 (1960). ² М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959, § 31. ³ J. H. Gibbs, E. A. Di Marzio, J. Chem. Phys., 30, 271 (1959).
⁴ G. Newell, E. Montroll, Rev. Mod. Phys., 25, 353 (1953).

С. Б. КОРМЕР и В. Д. УРЛИН

ОБ ИНТЕРПОЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЯХ СОСТОЯНИЯ
МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОБЛАСТИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 4 XI 1959)

Опубликованный в последние годы обширный экспериментальный материал по ударному сжатию металлов давлениями в сотни тысяч и миллионы атмосфер (1, 2) позволяет выявить характер взаимодействия атомов в области относительно больших сжатий, где преобладают силы отталкивания. Используя выражение для коэффициента Грюнайзена (3, 4), в (1, 7) были выявлены кривые холодной сжимаемости $P_x(\rho)$ при $T = 0^\circ\text{K}$. В настоящем сообщении рассматривается способ отыскания указанной зависимости без привлечения экспериментальных данных по ударному сжатию металлов.

Гомбашу (6) удалось вполне удовлетворительно описать данные Бриджмена по сжимаемости щелочных и щелочноземельных металлов до давлений в 40000 атм., исходя из квантовомеханических представлений о межатомном взаимодействии, согласно которым выражение для упругого давления записывается в виде степенного ряда по δ ($\delta = \rho/\rho_k$ — относительная плотность, ρ_k — плотность вещества при $P = 0$ и $T = 0$). При давлениях порядка 10^9 атм. упругая кривая достаточно точно описывается моделью Томаса — Ферми — Дирака (ТФД).

Для описания экспериментальных данных по ударному сжатию, которые лежат в промежуточной области, потребуем, чтобы искомая зависимость $P_x(\rho)$ удовлетворительно описывала как параметры вещества при нормальных условиях, так и его поведение в области, где справедлива модель ТФД.

Будем искать упругую кривую в виде

$$P_x = \sum_{i=1}^n a_i \delta^{i/3+1}. \quad (1)$$

При плотности ρ_k , когда $\delta = 1$, $P_x = 0$. Отсюда следует, что

$$\sum_{i=1}^n a_i = 0. \quad (2)$$

Область при $\delta < 1$ определяется энергией связи $\Lambda = \int_{\rho_k}^0 \frac{P_x d\rho}{\rho^2} = - \frac{3}{\rho_k} \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{i}$, откуда

$$\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{i} = - \frac{\Lambda \rho_k}{3}. \quad (3)$$

Объемный модуль сжатия при $T = 0^\circ\text{K}$

$$K_x = \delta \frac{dP_x}{d\delta} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n (i+3) a_i \delta^{i/3+1}. \quad (4')$$

При $\delta = 1$ из (4') и (2) получим *

$$\sum_{i=1}^n i a_i = 3 K_{xx}. \quad (4)$$

Примем далее, что в интересующей нас области справедлива теория малых колебаний ^(3, 4), которая связывает коэффициент Грюнайзена с первой и второй производными холдной кривой:

$$\gamma = \frac{1}{3} + \frac{\delta}{2} \frac{d^2 P_x / d \delta^2}{d P_x / d \delta}. \quad (5')$$

При $\delta = 1$ (5') переходит в

$$\gamma_k = \frac{1}{6} \left[\sum_{i=1}^n (i-1)(i+6) a_i \right] \left[\sum_{i=1}^n (i-1) a_i \right]. \quad (5)$$

Наконец, требование совпадения с ТФД при больших δ дает еще два равнения

$$\sum_{i=1}^n a_i \delta_1^{i/3+1} = P_{x1}; \quad (6)$$

$$\frac{1}{3 \delta_1} \sum_{i=1}^n (i+3) a_i \delta_1^{i/3+1} = \left(\frac{d P_x}{d \delta} \right)_1, \quad (7)$$

где индекс 1 обозначает состояние на кривой $P_x(\rho)$ ТФД.

Уравнения (2) — (7) позволяют найти 6 коэффициентов a_i в (1). Се-
ия контрольных расчетов показала, что попытка уменьшения числа опи-
ываемых параметров за счет отбрасывания того или иного условия при-
водит к тому, что отброшенное условие не удовлетворяется. Исключе-
нием является (3), отбрасывание которого или выбор достаточно произ-
вольного значения Λ не сказывается на ходе кривой $P_x(\rho)$ при $\delta > 1$.
Это условие, однако, вводится с тем, чтобы физически более правильно
описать ход упругой кривой при $\delta < 1$.

Плотность вещества ρ_k при $T = 0^\circ\text{K}$ и $P = 0$ отыскивалась из соотно-
шения $\rho_k = \rho_0 (1 + \alpha_0 E_0 / c_{v0})$, полученного интегрированием выражения для
объемного коэффициента теплового расширения $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$ в предпо-
ложении Грюнайзена $\alpha / c_v = \text{const}$ в температурном интервале от
 $T = 0$ до $T = T_0$. Здесь $E_0 = \int_0^{T_0} C_v dT$ — внутренняя энергия. Индекс нуль
обозначает состояние при нормальных условиях: $T_0 = 300^\circ\text{K}$, $P = 0$.

K_{xx} и γ_k отыскивались методом последовательных приближений. K_{xx} находилась по соотношению

$$K_{xx} = K_k - P [1 + (d \ln \gamma / d \ln \rho)_{\rho=\rho_k}], \quad (8)$$

полученному дифференцированием выражения для изотермы $P = P_x + E_0 \gamma \rho$ в точке P_k , ρ_k . В (8) $K_k = \rho_0 / \rho_k (a - 2bP_k)$, где a и b — коэф-
фициенты в уравнении Бриджмена; K_k и P_k — объемный модуль сжатия
и давление на изотерме Бриджмена при $\rho = \rho_k$,

$$3 \left(\frac{d \ln \gamma}{d \ln \delta} \right)_{\delta=1} = \sum_{i=1}^n (i-1)(i+2)(i+3) a_i \Big/ \sum_{i=1}^n (i-1)(i+6) a_i - \\ - \sum_{i=1}^n (i-1)(i+3) a_i \Big/ \sum_{i=1}^n (i-1) a_i.$$

* Уравнениями, аналогичными (2) — (4), пользовался Бардин ⁽¹⁰⁾ для отыскания
рех неизвестных параметров в соотношении, подобном (1). Таким способом ему уда-
лось удовлетворительно описать данные Бриджмена по сжатию щелочных металлов до
авлений в 40000 атм.

Таблица 1

	Al	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Au	Pb	Mg	Cr	Zr	Ta	Pt
ρ_0 , г/см ³	2,74	8,90	8,93	7,44	10,49	7,28	19,3	41,34	4,735	7,13	6,40	16,46	21,37
$\alpha \cdot 10^{-6}$, град ⁻¹	67,77	40,5	49,5	418,2	56,1	60,0	42,6	81,3	78	25,2	17,5	19,5	26,7
$c_0 \cdot 10^{-6}$, эрг/Г-град	8,589	4,353	3,716	3,528	2,249	2,185	1,919	1,215	7,91	3,335	1,493	1,299	1,299
$E_0 \cdot 10^{-10}$, эрг/Г ²	0,1702	0,0789	0,0787	0,06830	0,0525	0,0450	0,0304	0,0323	0,2147	0,0863	0,0573	0,0302	0,0287
$\Delta \cdot 10^{-10}$	11,636	5,386	5,371	4,997	2,682	2,539	1,749	0,836	6,779	6,479	5,736	4,28	4,28
$\alpha \cdot 10^{12}$, см ² /Дж	5,035	1,386	0,535	0,779	1,693	1,602	1,188	0,575	2,415	2,778	0,525	1,115	1,115
$b \cdot 10^{10}$, см ⁴ /Дж ²	1,4	1,56	1,560	1,53	9,95	3,8	11	0,83	16,3	6,1	0,65	0,498	0,357
δ_1	5,0	5,53	6,0	244,0	8,94	10,74	17,93	9,58	14,67	7,45	6,1	0,2	0,25
$P_{\Gamma\Phi\Delta} \cdot 10^{-12}$, Дж/см ²	24,6	225,8	244,0	290,9	680,4	836,3	902,5	653,7	35,5	186,5	12,36	9,59	8,5
$P_{\Gamma\Phi\Delta} \cdot 10^{-12}$, Дж/см ²	11,3	104,4	165,0	92,5	160,8	118,4	213,4	144,8	7,7	76,4	380,4	633,6	865,0
β_0 , эрг/Г-град ²	518	1240	108,8	100	57,4	144	37,6	144	551	306	78,4	163,9	230,6
ρ_K , г/см ³	2,745	8,966	9,025	7,337	10,627	7,368	19,51	11,59	1,764	333	6,509	336	342
γ_K	2,060	1,952	2,043	2,657	2,334	1,978	3,054	2,446	1,629	1,506	0,723	1,590	2,663
$K_{\chi_K} \cdot 10^{-12}$, Дж/см ²	0,758	1,988	1,427	0,711	1,100	0,570	1,831	0,69	0,360	1,933	0,923	2,008	2,865
$a_1 \cdot 10^{-10}$	-192,28	1705,92	1291,48	78,47	6,99	38,84	-731,96	-149,88	74,15	1628,34	853,83	1,184,31	-530,08
$a_2 \cdot 10^{-10}$	1823,01	-1433,6	-1433,6	-10771,62	-10970,97	-143,34	-54,07,28	-440,13	-412,31	-42688,38	-6119,73	-8974,01	-3974,01
$a_3 \cdot 10^{-10}$	-4927,19	36025,38	27771,97	-2580,45	-19,23	-16,18	-10705,16	-988,1	-988,1	-1254,37	-29330,78	-7637,83	-7637,83
$a_4 \cdot 10^{-10}$	5347,01	-46432,4	-31202,77	-3138,16	-570,64	69,83	76,95	-785,67	-348,77	-10764,64	-20322,55	-4226,34	-4226,34
$a_5 \cdot 10^{-10}$	-2473,48	20367,68	16390,45	2255,36	681,3	19,97	-1662,1	-145,12	122,47	14688,87	4375,06	9049,45	9049,45
$a_6 \cdot 10^{-10}$	4229,93	-3942,38	-2973,51	-447,42	-136,46	-1,48	62,44	14,25	-17,49	-2674,97	-625,88	-156,44	-315,86

* По теории Дебая.

Значения P_{x1} и δ_1 выбирались там, где $(P_{\Gamma\Phi\Delta} - P_{\Gamma\Phi\Delta})/P_{\Gamma\Phi\Delta} < 0,2$, так как в этой области можно считать (8), что модель ТФ дает правильные результаты. Сами значения $P_{x1} = f(\delta_1)$ взяты из (9). Для металлов, не приведенных в (9), значения $P_{x1} = f(\delta_1)$ находились интерполяцией в координатах $\lg(P_x/Z^{10}) - \rho/ZA$, где близкие по порядковому номеру металлы описываются близкими кривыми. Все исходные данные и полученные параметры a_i для Al, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Au, Pb приведены в табл. 1.

Для сравнения с экспериментом по найденным $P_x(\rho)$ рассчитывались адабаты Гюгонио. При этом уравнение состояния и выражение для внутренней энергии записывались том же виде, как и в (7).

$$P = P_x(\rho) + \gamma(\rho) c_v \rho \left(T - T_0 + \frac{E_0}{c_v} \right) + \frac{1}{4} \beta_0 \rho_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1/2} T^2; \quad (9)$$

$$E = E_x(\rho) + \gamma c_v \left(T - T_0 + \frac{E_0}{c_v} \right) + \frac{1}{4} \beta_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-1/2} T^2, \quad (10)$$

где β_0 — коэффициент электронной теплоемкости, значение которого принималось равным найденному при весьма низких температурах (7), а зависимость

$\gamma = f(P_x)$ принималась в форме Слэтера — Ландау (5) *.

* Вычисления показали, что применение связи $\gamma = f(P_x)$ в форме Дугдайла — Макдональда (5) приводит к несколько худшему описанию экспериментальных данных.

Сопоставление расчетных динамических адиабат с экспериментальными^{1,7)} показало, что для Al, Ni, Cu, Pb и Sn согласие вполне удовлетворительное (различие не превышает 5–8% во всем диапазоне экспериментально исследованных давлений). Для Ag различие составляет ≈15% и для ≈25%. Наконец, для Au оно составляет 25% при $P \approx 2$ млн. атм. и ≈5% при $P = 5$ млн. атм.

Помимо рассмотренных, авторами были рассчитаны адиабаты еще ряда металлов, не обследованных пока экспериментально при $P > 0,5$ млн. атм. в табл. 1 даны исходные параметры найденные значения коэффициентов для некоторых из них (Mg, Cr, Zr, Ta, Ti), а на рис. 1 приведены рассчитанные адиабаты Гюгонио.

Полученное достаточно удовлетворительное согласие вычисленных динамических адиабат с экспериментальными показывает, что аналитический ид упругой кривой в виде ряда по с отысканием свободных параметров зложенным выше способом в основном правильно описывает межатомный потенциал для ряда металлов в широком диапазоне давлений от области риджмена до нескольких миллионов атмосфер. Это, с одной стороны, позволяет без проведения динамического эксперимента получить представление о поведении веществ при сверхвысоких давлениях, а с другой — обрабатывать экспериментальные данные по ударному сжатию веществ способом, отличным от^{1,7)}. Последнее имеет то преимущество, что, в отличие от^{1,7)}, позволяет определить $P_x(\rho)$ и $\gamma(\rho)$ по одной или двум экспериментальным точкам без использования наклона динамической адиабаты, который экспериментально мало надежен.

Авторы выражают свою глубокую признательность Л. Т. Поповой, выолнившей основную часть трудоемких расчетов, и Б. П. Тихомирову за программирование и вычисления на электронной вычислительной машине «Стрела». Авторы также весьма признательны Л. В. Альтшулеру и И. Б. Зельдовичу за ценные дискуссии.

Поступило
24 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 J. M. Walsh, M. H. Rice et al., Phys. Rev., 108, № 2, 196 (1957).
- 2 Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, М. И. Бражник, ЖЭТФ, 34, № 4, 36 (1958).
- 3 J. C. Slater, Introduction to Chemical Physics, N. Y., 1939, p. 239.
- 4 Л. Д. Ландау, К. П. Станюкович, ДАН, 46, № 9 (1945).
- 5 J. S. Dugdale, D. K. C. Mac Donald, Phys. Rev., 89, № 4, 832 (1953).
- 6 П. Гамбуш, статистическая теория атома и ее применения, гл. VIII и IX, М., 1951.
- 7 Л. В. Альтшулер, С. Б. Кормер, А. А. Баканова, Р. Ф. Трунин, ЖЭТФ, 38, № 3, 960.
- 8 Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников и др., ЖЭТФ, 34, № 4, 74 (1958).
- 9 N. Metropolis, J. R. Reitz, J. Chem. Phys., 19, 555 (1951).
- 10 J. Bardeen, J. Chem. Phys., 6, 367 (1938).

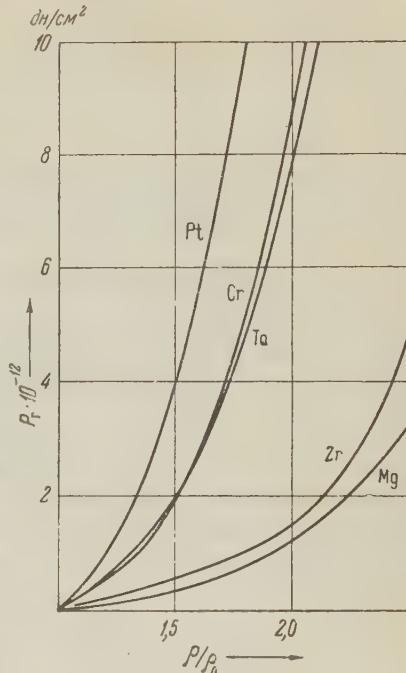


Рис. 1

ПУ ФУ-ЧО

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА НАМАГНИЧЕННОСТИ
ИЗОТРОПНОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 27 XI 1959)

В нашей работе (1) при помощи спектральных представлений функции Грина по методу статьи (2) мы получили формулы для интересующих нас величин относительной намагниченности каждой подрешетки и косинуса угла между вектором намагниченности подрешетки и направлением магнитного поля. Далее мы исследовали их решение для температуры $\tau = 0$. В настоящей статье мы исследуем эти уравнения для $\tau \neq 0$. Как было показано (1), из-за того, что вакуум не определяется условием в $\Phi = 0$, нужно рассматривать одновременно функции Грина типа $\langle \langle \ell_h | l_h^+ \rangle \rangle$, $\langle \ell_h^+ | l_h^+ \rangle \rangle$. Легко видеть, что σ и γ могут быть записаны в виде (см. (1), уравнения (7), (8))

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{h\gamma - \sigma(2\gamma^2 - 1 + \gamma^2 Q/3)}{\varepsilon} \operatorname{cth} \frac{\varepsilon}{\tau} dv; \quad (1)$$

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{2}{h} \left\{ \sigma - \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{Q}{3} \left[\frac{h\gamma - \sigma(2\gamma^2 - 1 + Q/3)}{h\gamma - \sigma(2\gamma^2 - 1)(1 + Q/3)} \right]^{1/2} \operatorname{cth} \frac{\varepsilon}{\tau} dv \right\}, \quad (2)$$

где $\varepsilon = \sqrt{[h\gamma - \sigma(2\gamma^2 - 1 + Q/3)][h\gamma - \sigma(2\gamma^2 - 1)(1 + Q/3)]}$, $h = \mu H / |\bar{J}_{12}|$, $\tau = \theta / |\bar{J}_{12}|$, $Q = \cos x + \cos y + \cos z$ и интегралы берутся в области $-\pi < x, y, z < \pi$ ($dv = dx dy dz$). Заметим, что мы ограничиваемся учетом взаимодействия только между ближайшими соседями.

Для исследования разложения при низких температурах разложим $\operatorname{cth} \frac{\varepsilon}{\tau}$ в ряд по степеням $e^{-2\varepsilon/\tau}$ и вычислим интегралы методом перевала. Далее используем метод итераций с решениями σ , γ при $\tau = 0$ в качестве нулевого приближения; в результате получим:

Случай А. $h = 0$. В этом случае $\gamma = 0$, т. е. спины двух подрешеток ориентированы параллельно,

$$\begin{aligned} \sigma = \sigma_0 & \left\{ 1 - \sigma_0 a_1 \left(\frac{\tau}{\sigma_0} \right)^2 - \sigma_0 (a_2 + \sigma_0 a_1^2) \left(\frac{\tau}{\sigma_0} \right)^4 - \right. \\ & \left. - \sigma_0 (a_3 + 4a_1 a_2 \sigma_0 + 2\sigma_0^2 a_1^3) \left(\frac{\tau}{\sigma_0} \right)^6 - \dots \right\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\sigma_0 = \frac{1}{J} = 0,865$, $a_1 = \frac{3^{3/2} \zeta(2)}{2\pi^2} = \frac{3^{3/2}}{12}$, $a_2 = \frac{9\sqrt{3}}{4\pi^2} \zeta(4) = \frac{\sqrt{3}}{40} \pi^2, \dots$

$$J = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dv}{\sqrt{1 - (Q/3)^2}}. \quad (4)$$

Отметим, что теория спиновых волн дает

$$\sigma = 2 - J - a_1 \tau^2 - a_2 \tau^4 - a_3 \tau^6 - \dots, \quad (5)$$

а a_1, a_2, \dots определяются из (4). Коэффициенты при τ^2 в обеих формулах совпадают, но с τ^4 они начинают расходиться.

Случай В. $h \leq 0$ ($0 < h \leq 1$). Для простоты мы ограничимся только первыми двумя членами разложения по температуре:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 h^2 \ln h + O(h^2) + [\sigma'_0 + (h^2 \ln h)] \tau^2 + \dots; \quad (6)$$

$$\gamma = \gamma_1 h + \gamma_2 h^3 \ln h + O(h^3) + [\gamma'_1 h + O(h^3 \ln h)] \tau^2 + \dots, \quad (7)$$

а $\sigma_0, \sigma_1, \gamma_1, \gamma_2$ определяются формулами (10), (11) работы ⁽¹⁾ и $\sigma'_0 = -\frac{3^{3/2} \zeta(2)}{2\pi^2} = -\frac{3^{3/2}}{12}$, $\gamma'_1 = \frac{3^{3/2}}{\pi^2} \zeta(2) \gamma_1^2 \left(1 - \frac{1}{\sigma_0^2}\right) = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_1^2 \left(1 - \frac{1}{\sigma_0^2}\right)$.

Случай С. $h \geq 2$ и $h < 2$ ($0 < h \leq 2 - h < 2$). Как отмечалось ⁽¹⁾, при $\tau = 0$ при приближении h к значению $h = 2$ происходит переход в состояние с ферромагнитным расположением спинов. Такое же положение имеет место и при $\tau \neq 0$. Для этой области имеем:

$$\sigma = 1 + \sigma_1 \eta + \sigma_2 \eta^{3/2} + O(\eta^2 \ln \eta) + [\sigma'_0 + O(\eta)] \tau^{3/2} + \dots; \quad (8)$$

$$\gamma = 1 + \gamma_1 \eta + \gamma_2 \eta^{3/2} + O(\eta^2 \ln \eta) + O(\eta) \tau^{3/2} + \dots, \quad (9)$$

а $\sigma_1, \sigma_2, \gamma_1, \gamma_2$ определяются формулами (13), (14) работы ⁽¹⁾ и $\sigma'_0 = -\frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$. Заметим, что $\gamma_1 < 0$, и поэтому при достаточно низких температурах γ не может превышать 1. Когда $\gamma = 1$, вещество переходит в ферромагнитное состояние (параллельная ориентация спинов обеих подрешеток).

Случай Д. $h > 2$, $\gamma = 1$. Вещество ведет себя подобно ферромагнетику.

$$\sigma = 1 - a_1 \tau^{3/2} - a_2 \tau^{5/2} - \frac{a_1^2}{2} \tau^{9/2} - a_3 \tau^{7/2} - \dots, \quad (10)$$

а $a_1 = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \varphi\left(\frac{3}{2}, x\right)$, $a_2 = \frac{9}{64} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \varphi\left(\frac{5}{2}, x\right)$, $a_3 = \frac{33}{128} \frac{1}{6} \times$
 $\times \frac{3^{7/2}}{\pi^{7/2}} \varphi\left(\frac{7}{2}, x\right)$ и $\varphi(s, x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-nx}}{n^s}$, $x = -\frac{2}{\tau}(h - 2\sigma) \cong \frac{2}{\tau}(h - 2)$.

Когда $h \rightarrow 2$ ($h \geq 2$), то $x \rightarrow 0$, $\varphi(s, x) = \zeta(s)$ и $\sigma = 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \times$
 $\times \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \tau^{3/2} - \dots$, что совпадает с результатом предельного перехода $\rightarrow 2$ ($h \leq 2$) для случая С. Важно отметить, что здесь, в отличие от работы ⁽³⁾, при $h = 2$ σ не претерпевает скачка $\Delta\sigma = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ ⁽³⁾ что величина σ в уравнении (8) не превосходит значения $\sigma = 1$. На конец, для намагниченности M и восприимчивости χ образца получаем следующие выражения, например, для случая В:

$$M = 2N\sigma\gamma = 2N \{ \sigma_0 \gamma_1 h + (\sigma_0 \gamma_2 + \sigma_1 \gamma_1) h^3 \ln h + O(h^3) + [\sigma'_0 \gamma'_1 h + O(h^3 \ln h)] \tau^2 + \dots \}; \quad (11)$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{2N\mu}{|\bar{J}_{12}|} \{ \sigma_0 \gamma_1 + 3(\sigma_0 \gamma_2 + \sigma_1 \gamma_1) h^2 \ln h + O(h^3) + [\sigma'_0 \gamma'_1 + O(h^2 \ln h)] \tau^2 + \dots \}; \quad (12)$$

а составляет труда получить формулы для M и χ и в других случаях.

Для исследования разложения при высоких температурах мы ограничимся только случаем чистого антиферромагнетизма ($\gamma = 0$). При этом вместо (1) и (2) имеем:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{2}{\sqrt{1 - (Q/3)^2}} \operatorname{cth} \frac{\sigma}{\tau} \sqrt{1 - \left(\frac{Q}{3}\right)^2} dv. \quad (13)$$

Так как σ стремится к нулю при стремлении τ к точке Нееля, то можно разложить $\operatorname{cth} \frac{\sigma}{\tau} \sqrt{1 - \left(\frac{Q}{3}\right)^2}$ по степеням $\frac{\sigma}{\tau}$. Приближенно решая уравнение (11) вблизи точки Нееля, получим

$$\frac{\sigma}{\tau} = \zeta \left\{ 1 + \frac{1}{36} \zeta^2 - \frac{6.5}{1000} \zeta^4 + \dots \right\}, \quad (14)$$

$$\text{где } \zeta = \sqrt{\frac{3(1 - K\tau)}{\tau}}, \quad K = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dv}{1 - Q/3}.$$

Температура Нееля τ_N определяется, очевидно, как $\tau_N = 1/K = 0.66$. Вблизи точки Нееля σ изменяется пропорционально $\sqrt{\tau_N - \tau}$ (как у ферромагнетика около точки Кюри (4, 5)); это совпадает с результатом метода молекулярного поля Нееля (6). Указание на такую зависимость σ от температуры имеется также в (7).

Интересно изучить границу, разделяющую области антиферромагнитного и ферромагнитного состояний. Уравнение для границы получим при подстановке $\gamma = 1$ в (1) и (2):

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \operatorname{cth} \frac{h - \sigma(1 - Q/3)}{\tau} dv; \quad (15)$$

$$\frac{h}{2} = \sigma - \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{Q}{3} \operatorname{cth} \frac{h - \sigma(1 + Q/3)}{\tau} dv. \quad (16)$$

В области низких температур уравнение для границы имеет вид

$$h = 2 - A_1 \tau^{3/2} - A_2 \tau^{5/2} - A_3 \tau^{9/2} - A_4 \tau^{7/2} - A_5 \tau^{9/2} - \dots, \quad (17)$$

$$\text{где } A_1 = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad A_2 = \frac{3}{16} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right), \quad A_3 = \frac{9}{4} \frac{1}{\pi^3} \zeta^2\left(\frac{3}{2}\right),$$

$$A_4 = \frac{135}{1024} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{7}{2}\right), \quad A_5 = \frac{3}{16} \left(\frac{3}{\pi}\right)^3 \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right).$$

В заключение автор выражает глубокую благодарность С. В. Тябликову за предложенную тему и постоянные ценные советы, а также Т. Шиклупу за обсуждение работы.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
11 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Пу Фу-чо, ДАН, 130, № 6 (1959). ² Н. Н. Богоявленов, С. В. Тябликов, ДАН, 126, 53 (1959). ³ С. В. Тябликов, Физ. мет. и металловед., 193 (1956). ⁴ С. В. Тябликов, Укр. матем. журн., 11, 3 (1959). ⁵ Пу Фу-чо, Докл. Высш. школы, сер. физ.-матем., № 1 (1959). ⁶ L. Néel, Ann. de Phys., 3, 13 (1948). ⁷ С. В. Вонсовский, Сборн. Антиферромагнетизм, ИЛ, 1956, стр. 3, примечание к статье (6).

Н. Ш. БИБИЛАШВИЛИ, В. Ф. ЛАПЧЕВА и Г. К. СУЛАКВЕЛИДЗЕ
ВОДНОСТЬ В ЛИВНЕВЫХ ОБЛАКАХ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ
ПРОГНОЗА ЛИВНЕВЫХ ОСАДКОВ

(Представлено академиком И. Н. Рекуа 3 VIII 1959)

Радиолокационные и иные данные приводят некоторых авторов к выводу о том, что в мощнокучевых, ливневых и грозовых облаках водность не превышает 8—10 г/м³, а в среднем составляет 2—4 г/м³. Эти данные нельзя считать бесспорными, так как непосредственных измерений водности в мощнокучевых и градовых облаках не проводилось, косвенные же методы определения водности страдают многими недостатками. При расчетах водности в облаках данного типа не учитывалась гравитационная коагуляция и изменение скорости вертикальных потоков с высотой, в результате чего расчетные данные водности облака по сравнению с количеством выпадающих осадков были занижены почти на порядок. Поэтому вопрос исследования водности в кучевых и мощнокучевых облаках представляет несомненный интерес, хотя бы для прогнозирования количества возможных ливневых осадков и для разработки физически обоснованной методики воздействия.

Попытаемся рассчитать максимальную водность в мощнокучевых облаках, исходя из распределения скорости вертикальных потоков по высоте (1)

$$W(z) = az + W_0 \quad \text{при } z < z_1, \\ W(z) = a(2z_1 - z) + W_0 \quad \text{при } z > z_1, \quad (1)$$

где $W(z)$ — скорость восходящего потока на уровне z ; a — градиент скорости в м/сек·км; W_0 — начальная скорость при $z = 0$; z_1 — уровень максимальной вертикальной скорости; начало оси z помещено на уровне Земли.

В процессе развития кучевых и мощнокучевых облаков в предвершинной части облака выше уровня максимальных скоростей происходит аккумуляция влаги (1). Вес аккумулированной влаги, действуя на восходящие потоки, уменьшает величину вертикальной скорости, в результате чего начинается выпадение осадков, причем в зоне выпадения восходящие потоки прекращаются. Скопившаяся в верхней части облака капельно-жидкая фракция как бы «выливается», «вымывая» нижнюю мелкокапельную фракцию. Этим и обусловливается кратковременность выпадения и интенсивность ливневых осадков.

Уравнение движения восходящих воздушных масс с учетом веса воды в единице объема, без учета трения, записывается в виде

$$\rho_v \frac{dW(z)}{dt} = \rho_v \frac{T' - T}{T} g - qg, \quad (2)$$

где W — скорость; ρ_v — масса воздуха в единице объема; g — ускорение силы тяжести; T' — температура облака; T — температура окружающей среды; z — высота; q — водность облака в г/см³. Так как нас интересует максимальная водность, наблюдаемая в центре облака, а по данным предыдущих исследований (3) вертикальная скорость в центральной части облака в горизонтальной плоскости меняется незначительно, то для центральной части облака $dW/dt = W/dW/dz$. Водность в нижней части облака, как показали опыты, до уровня максимальных скоростей (1) составляет $0,1-0,7 \cdot 10^{-6}$ г/см³, а на уровне z_1 достигает максимального значения.

Допустим, что выше уровня z_1 водность линейно убывает к вершине облака (z_B). Учитывая, что водность в вершине облака $q(z_B) = 0$, получим

$$\text{для } z_1 \leq z \leq z_B \quad q(z) = \sigma(z_B - z),$$

где σ — градиент водности по высоте *.

Исходя из сказанного выше, уравнение (2) можно привести к виду

$$W \frac{dW}{dz} = g \frac{T' - T}{T} - \frac{\sigma(z_B - z)}{p_B} g. \quad (3)$$

Интегрируя это уравнение, учитывая изменение q по высоте, обозначая величину расчетной скорости, определенную из уравнения (2) без учета водности W_p , получим

$$W^2 = W_p^2 - \frac{2g\sigma\bar{T}(z)}{p_0 T(z_1)} \int_{z_1}^z (z_B - z) e^{kz} ds. \quad (4)$$

Так как $\bar{T}(z)/T(z_1) \approx 1$, то из уравнения (4) получим для W^2

$$W^2 = W_p^2 - \frac{2g\sigma}{p_0 k} \left\{ \left(z_B - \frac{1}{k} \right) (e^{kz} - e^{kz_1}) - (ze^{kz} - z_1 e^{kz_1}) \right\} \quad (5)$$

Для облегчения расчетов оценим среднюю водность облака в интервале высот от z_B до z_K , на которой $W(z) = V_K$, где V_K — скорость вертикальных потоков, поддерживающая капли с $R = 2,5$ мм, начиная с которого происходит разбрызгивание. В этом случае решение уравнения (4) примет вид

$$W^2 = W_p^2 - 2g \frac{\bar{q}}{p_0} (z_B - z_{V_K}). \quad (6)$$

Из уравнения (6) получим среднее значение водности мощнокучевого облака, если примем, что

$$W_p^2 = \left(\frac{W_{pm} + W}{2} \right)^2, \quad (7)$$

где W_{pm} — рассчитанная максимальная скорость вертикальных потоков на уровне z_1 ,

$$\bar{q} = \rho \frac{\left(\frac{W_{pm} + W}{2} \right)^2 - W^2}{2g(z_B - z_{V_K})}. \quad (8)$$

Выпадение осадков из облака может произойти лишь в том случае, если на всех уровнях, а следовательно на уровне рассчитанной максимальной скорости, реальная скорость восходящих потоков станет меньше V_K . Как известно (4), на высотах 3—4 км величина V_K составляет около 10 м/сек. Таким образом, максимально возможная средняя водность облака определяется соотношением

$$\bar{q} = \rho \frac{\left(\frac{W_{pm} + V_K}{2} \right)^2 - V_K^2}{2g(z_B - z_{V_K})}. \quad (9)$$

Количество выпавших на 1 см² осадков без учета коагуляции капель в нижней части облака и испарения падающих капель от нижней границы облака до земной поверхности равно

$$Q = \rho \frac{\left(\frac{W_{pm} + V_K}{2} \right)^2 - V_K^2}{2g}. \quad (10)$$

* Мы рассматриваем стационарные распределения водности вследствие того, что процесс изменения водности протекает гораздо медленнее, чем процесс поднятия воздушных масс.

Анализ уравнения показывает, что средняя водность облака при одинаковых максимальных вертикальных скоростях будет тем больше, чем быстрее убывает величина скорости вертикальных потоков. Это убывание определяется стратификацией атмосферы.

Уравнение (10) показывает, что при сделанных выше допущениях количество выпавших осадков зависит от квадрата средней скорости $\left(\frac{W_{pm} + V_k}{2}\right)$ не зависит от размеров облака.

Водность, рассчитанная этим методом по данным радиозондирования атмосферы, превышает величину водности, предлагаемую другими авторами. Непосредственные измерения микроструктуры и водности кучевых мощнокучевых облаков, проведенные при помощи сбрасываемой ловушки 1958 г. в Алазанской экспедиции, показали, что в верхней части мощнокучевого облака водность может колебаться от 20 до 30 г/м³, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Из уравнения (10) получаются следующие величины для количества ливневых осадков в дни с градом:

W , м/сек	15	20	25	30	35	40	45	м^3
Q , мм	2,0	4,5	7,5	11,0	15,0	18,5	24,0	

Приведенные расчеты количества выпавших из облака осадков дают нехорошее согласование с экспериментальными данными, хотя эти величины требуют дальнейшей проверки ввиду недостаточного числа опытов.

Исходя из работы ⁽¹⁾ и уравнения (2), можно прогнозировать не только возможность выпадения града, но и количество градовых и ливневых осадков, а также размеры градин.

Если уровень изотермы 0° лежит вблизи или ниже зоны максимальных восходящих потоков, то размеры выпадающего града определяются величиной максимальной скорости восходящих потоков W_m . Если же изотерма 0° лежит выше зоны максимальных скоростей, то размеры градин определяются величиной вертикальной скорости на уровне изотермы 0°.

Приводим результаты исследований таяния градины при падении сквозь 4-километровый слой воздуха ($t = 0^\circ$ на высоте 4 км и $t = 20^\circ$ на уровне Земли; R — радиус градины):

$R_{\text{нач}}$, см	2	1	0,7
$R_{\text{конечн}}$, см	1,75	0,65	0

Как следует из этих данных, чем больше начальный радиус градины, тем меньше, при прочих равных условиях, изменение ее радиуса в результате таяния при падении ниже изотермы 0°.

Используя данные радиозондирования атмосферы, выводы, приведенные в работе ⁽¹⁾, уравнение (1) и приведенные выше результаты исследования таяния градин, можно прогнозировать вероятность выпадения града, возможное количество осадков и конечный размер градины.

Проверка этого метода на материалах прошлых лет дала положительные результаты.

Эльбрусская высокогорная комплексная экспедиция
Института прикладной геофизики
Академии наук СССР

Поступило
24 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Ш. Бибилашвили, ДАН, 128, № 3 (1959). ² Н. С. Шишкян, Тр. лавн. геофиз. обс., в. 54 (116), 96 (1955). ³ Л. Н. Гутман, Теоретическая модель кучевого облака, исследование облаков, осадков и атмосферного электричества, Л., 1957, стр. 60—65. ⁴ И. Лэнгмюр, Сборн. Физика образования осадков, ИЛ, 1951, стр. 96. Ногасе Р. Вуэтс, Roscoe R. Вгахам, J. of Meteorol., 5, № 3, 71 (1948).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Я. ЛЮБОВ и А. Л. РОЙТБУРД

**УСЛОВИЯ ТЕРМОУПРУГОГО РАВНОВЕСИЯ
И ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ НАГРУЗОК НА СРИЕНТИРОВКУ
КРИСТАЛЛОВ ПРИ МАРТЕНСИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 19 X 1959)

Для выяснения особенностей механизма мартенситного превращения и также влияния на него внешних нагрузок необходим анализ напряжений возникающих в аустенитной матрице при образовании в ней кристалла мартенсита. При условии сохранения когерентности фаз и определенных, указанных ранее допущениях⁽¹⁾ напряженное состояние вокруг изолированного кристалла мартенсита может быть рассчитано при помощи соответствующих методов теории упругости⁽²⁾.

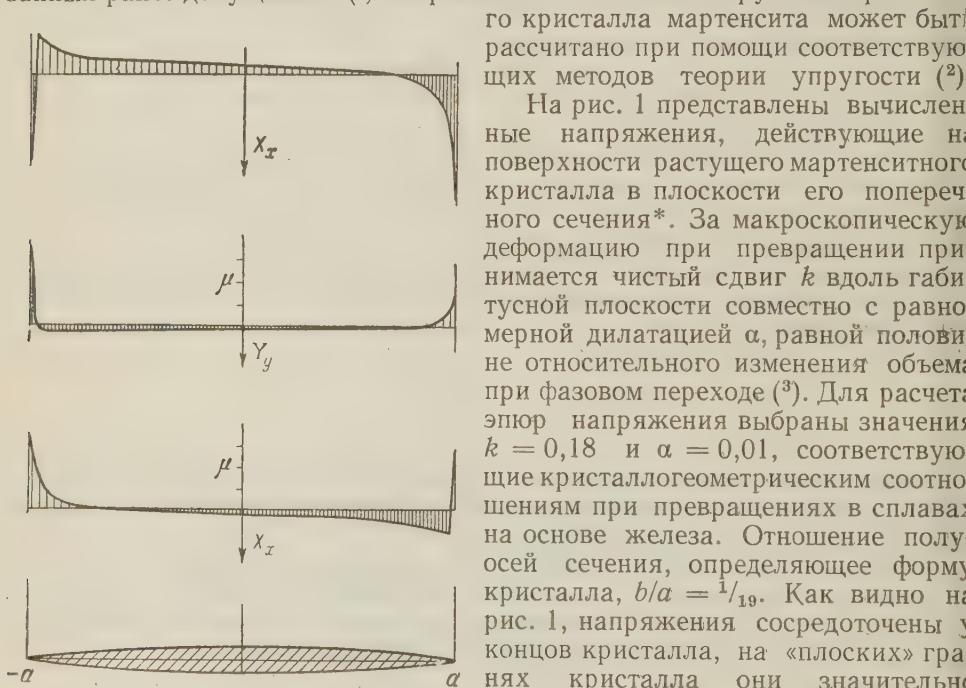


Рис. 1. Эпюра напряжений на верхней поверхности кристалла. На нижней поверхности кристалла картина будет также, но повернута на 180°

Следовательно, по мере роста кристалла b/a , напряжения, увеличиваясь, могут привести к срыву когерентности на кромке и прекращению роста в направлении большой оси. Дальнейшее уве-

* Выбранная в⁽²⁾ модель кристалла позволяет рассматривать задачу нахождения поля напряжений как плоскую, т. е. напряжения в других параллельных плоскостях рис. 1 сечениях аналогичны.

нчение кристалла может происходить за счет его утолщения, т. е. увеличения b/a . Однако при некотором равновесном значении $(b/a)_{\text{равн}}$ рост кристалла по толщине прекращается, так как дальнейшее увеличение его протяженности в этом направлении должно привести к возрастанию свободной энергии системы. С другой стороны, при увеличении b/a растут напряжения, первую очередь касательные, на плоских гранях кристалла. Эти напряжения максимальны у концов малой оси эллипса, где они равны

$$X_x = \mu \alpha \left[\left(1 + \frac{2}{\kappa} \right) + \left(1 - \frac{2}{\kappa} \right) \frac{b}{a} \right]; \quad Y_y = -\mu \alpha \left(1 + \frac{b}{a} \right); \\ X_y = -\frac{\kappa + 1}{\kappa} \mu k \frac{b}{a}. \quad (1)$$

дес μ — модуль сдвига; $\kappa = 3-4\nu$ (ν — коэффициент Пуассона).

Так как $\alpha \ll k$, то момент срыва когерентности у плоских граней можно оценить, предполагая, что разрыв упругих связей происходит, когда максимальные касательные напряжения достигают некоторой критической величины $(X_y)_{\text{кр}}$, равной по порядку величины теоретическому скользящему напряжению $\gamma \mu$ (здесь γ — численный коэффициент порядка 0,1 — 0,01 в зависимости от направления X_y). Если равновесное значение $(b/a)_{\text{равн}}$ достигается раньше, чем произойдет срыв когерентности плоских граней, возможно установление термоупругого равновесия, экспериментально обнаруженного для некоторых сплавов (4).

Математически это условие выражается соотношением

$$\Delta F_0 < (X_y)_{\text{кр}} \frac{k^2 + \alpha^2}{k} + \mu \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right) \alpha^2, \quad (2)$$

где ΔF_0 — изменение «химической» свободной энергии при фазовом переходе. Из выражения (2) следует, что термоупругое равновесие не будет иметь места ниже некоторой температуры, т. е. возможны случаи, когда термоупругое равновесие осуществляется непосредственно ниже мартенситной точки и нарушается при более глубоком охлаждении. То, что в известных до сих пор случаях подобное положение не наблюдалось, возможно, объясняется большой величиной $(X_y)_{\text{кр}}$, так что срыв когерентности не происходит ни при каких возможных переохлаждениях.

Принимая во внимание, что величина ΔF_0 ограничена снизу условием, определяющим величину гистерезиса при мартенситном превращении (2), можно оценить интервал значений ΔF_0 , а следовательно, и температур, в котором возможно образование упругих мартенситных кристаллов:

$$\mu \left(1 + \frac{1}{\kappa} \right) \alpha \sqrt{k^2 + \alpha^2} + \mu \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right) \alpha^2 < \Delta F_0 < (X_y)_{\text{кр}} \frac{k^2 + \alpha^2}{k} + \mu \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right) \alpha^2, \quad (3)$$

откуда непосредственно вытекает требование малости объемных изменений

$$\alpha^2 < \frac{1}{\left(\frac{\kappa + 1}{\kappa} \right)^2 + \frac{1}{k^2}}. \quad (4)$$

Анализ выражения для работы образования кристалла (2) позволяет предполагать, что, наряду с рассмотренным случаем термоупругого равновесия при прекращении роста кристалла вдоль большой оси эллипса a , возможно также установление равновесия, если рост кристалла ограничен по толщине (вдоль оси b)*.

* Так как плоскость шлифа может и не совпадать с плоскостью поперечного сечения кристалла, сказанное выше не означает, что при металлографическом исследовании перемещения границы термоупругого кристалла некоторые ее точки должны при наблюдении казаться неподвижными.

В рамках принятого приближения может быть рассмотрен вопрос о влиянии внешних нагрузок на мартенситное превращение, в частности, рассчитана энергия упругих искажений при образовании кристалла в однородно деформированной матрице. В соответствии с рассматриваемой моделью предполагается, что исходное однородное поле не оказывает влияния на смещения точек, лежащих на поверхности раздела фаз. Механическое равновесие осуществляется благодаря наличию граничной поверхности, при поверхностное натяжение которой, определяемое ее дислокационным строением, зависит от характера и величины внешних сил. Очевидно, на достаточно больших расстояниях от поверхности кристалла напряжения, возникающие при превращении, не искажают исходного однородного поля.

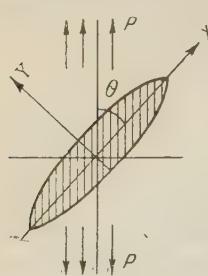


Рис. 2

Искомая энергия определяется при решении соответствующей смешанной краевой задачи теории упругости, когда для области вне кристалла заданы смещения точек на его поверхности ($u = ax + ky$, $v = ay$), а на бесконечности — компоненты напряжений X_x^∞ , Y_y^∞ , X_y^∞ :

$$E = \frac{\pi \mu k^2}{2} \left(1 + \frac{1}{\kappa}\right) R^2 (1 - m)^2 + 2\pi \mu \alpha^2 R^2 \left(\frac{m^2}{\kappa} + 1\right) - \frac{\pi k X_y^\infty}{2} \left(1 + \frac{1}{\kappa}\right) R^2 (1 - m) - \frac{\pi \alpha (X_x^\infty + Y_y^\infty)}{4} R^2 (1 + \kappa) \left(1 - \frac{m^2}{\kappa}\right) + \frac{\pi \alpha (Y_y^\infty - X_x^\infty)}{2} \left(1 + \frac{1}{\kappa}\right) R^2 m, \quad (5)$$

где $R = \frac{a+b}{2}$, $m = \frac{a-b}{a+b}$.

В выражении (5) первый и второй члены представляют собой энергию сдвига и дилатации при превращении, третий член определяет энергию взаимодействия сдвиговой деформации при превращении и касательной составляющей внешних напряжений; последние два слагаемых характеризуют энергию взаимодействия дилатации и нормальных составляющих внешнего поля.

Выражение (5) позволяет установить, какие ориентировки кристалла при данном распределении внешних напряжений будут соответствовать минимуму упругой энергии искажений. В частности, при одноосном растяжении (или сжатии), осуществляющем нагрузкой p , направленной под углом ϑ к габитусной плоскости (рис. 2)

$$X_x^\infty = p \cos^2 \vartheta, \quad Y_y = p \sin^2 \vartheta, \quad X_y^\infty = p \sin \vartheta \cos \vartheta.$$

В этом случае упругая энергия минимальна при

$$2\vartheta = \arctg \frac{k}{2\alpha} \frac{1-m}{m}. \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что в случае отсутствия объемных изменений при превращении ($\alpha = 0$) наиболее выгодной ориентировкой кристалла относительно направления действия силы будет $\vartheta = 45^\circ$, т. е. следует ожидать, что наиболее часто будут возникать кристаллы, габитусная плоскость которых располагается под углом 45° к направлению действия силы. Это подтверждается экспериментальными исследованиями (5).

В том случае, когда объемными изменениями при превращении пренебречь нельзя, наиболее выгодные ориентировки кристаллов при растяжении и при сжатии неодинаковы. Так как, в зависимости от знака p , сдвиг k имеет такой знак, что осуществляется состояние с минимальной энергией искажений, то можно ожидать при растяжении ($p > 0$) $\vartheta < 45^\circ$, а при сжатии

угол $\vartheta > 45^\circ$. Это подтверждается соответствующими экспериментами⁷⁾. Например, в работе⁽⁷⁾, где изучалось мартенситное превращение в монокристаллах Fe — Ni при растяжении, угол ϑ составлял примерно 18° . Расчет по формуле (6) при $k = 0,18$, $a = 0,01$ и $m = 0,9$ ($b/a = 1/19$) дает $\vartheta = 22^\circ$. Это совпадение следует признать вполне удовлетворительным, особенно если принять во внимание, что ориентировка образующегося кристалла не может точно соответствовать формуле (6), которая лишь указывает на то, что из возможных кристаллографических ориентировок чаще других должны осуществляться ближайшие к направлению, получаемому из этой формулы.

Из выражения (6) следует, что ориентировка кристалла должна зависеть не только от соотношения объемной и сдвиговой деформаций при превращении, на что указывалось и ранее^(8, 9), но и от его формы. К сожалению, нам не удалось обнаружить экспериментальных данных, которые позволили бы проследить эту зависимость достаточно надежно.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии

Поступило
15 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Я. Любов, А. Л. Ройтбурд, ДАН, 131, № 2 (1950). ² Б. Я. Любов, А. Л. Ройтбурд, ДАН, 120, № 5, 1011 (1958). ³ В. А. Billby, W. Christian, Martensitic Transformation, The Mechanism of Phase Transformation in Metals, London, 1956. ⁴ Г. В. Курдюмов, Проблемы металловед. и физ. металлов, в. 3, 9 (1952). ⁵ E. S. Machlin, S. Weipig, Acta Met., 1, № 5, 480 (1953). ⁶ S. A. Kulic, M. Cohen, B. L. Averbach, J. of Met., 4, № 6, 661 (1952). ⁷ A. Kochendörfer, G. Otto, Arch. f. Eisenhüttenwes., 29, 709 (1958). ⁸ J. R. Patel, M. Cohen, Acta Met., 1, № 5, 530 (1953). ⁹ J. C. Fisher, T. Turnbull, Acta Met., 1, № 3, 310 (1953).

П. А. АКИШИН и В. П. СПИРИДОНОВ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
МОЛЕКУЛЫ ОКИСИ БОРА B_2O_3

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 IX 1959)

Проблема строения кислородных соединений бора давно привлекает себе внимание исследователей. Изучению структуры стеклообразной и кристаллической окиси бора посвящено большое число работ (см., например, монографию ⁽¹⁾). Однако в литературе до сих пор отсутствуют экспериментальные данные по конфигурации и геометрическим параметрам молекулы B_2O_3 в газовой фазе. Получение таких данных представляет большой интерес для выяснения закономерностей в строении молекул типа X_2Y_3 , также необходимо для расчета термодинамических функций и констант равновесия некоторых газовых реакций методами статистической термодинамики.

Задачей настоящего исследования является определение геометрического строения молекулы B_2O_3 в паре электронографическим методом. Работа выполнена на электронографе Московского государственного университета для исследования молекул труднолетучих соединений, снабженном высокотемпературным испарителем (с нагревом ампулы электронной бомбардировкой) и секторным устройством ⁽²⁾. Использовался препарат окиси бора, полученный длительным обезвоживанием борной кислоты (квалификации «ХЧ») в вакууме. Перед съемкой электронограмм, окись бора, загруженная в ампулу испарителя, переплавлялась и длительное время обезгаживалась в высоком вакууме (непосредственно в электронографе). Испарение окиси бора производилось при температурах порядка 1500—1800°, из молибденовой ампулы, а также из вольфрамовой ампулы с молибденовой головкой, при этом получены одинаковые результаты ^{*}. Съемки электронограмм паров производились на диапозитивных фотопластинках, покрытых черной пастью (защита от излучения испарителя), с применением одно- и двуххлопестковых s^2 - и s^3 -секторов, при разных ускоряющих электронов напряжениях ($\lambda = 0,0428$ — $0,0562$ Å), с варьированием экспозиций от нескольких секунд до 1—2 мин.

От паров окиси бора получено 7 серий электронограмм (по 3 снимка в серии), пригодных для фотометрирования, из которых несколько серий было промерено визуально, а остальные обработаны фотометрически. Расшифровка электронограмм проводилась двумя методами — радиального распределения в варианте Дж. Карл и И. Карл ⁽³⁻⁵⁾ и последовательных приближений ⁽⁶⁾ с использованием фотометрических данных. Подробно методики обработки и расшифровки электронограмм описаны в предыдущих сообщениях нашей лаборатории ^(2,7). Необходимо отметить, что проведение настоящего исследования было связано с преодолением многих экспериментальных трудностей и осуществлялось в течение нескольких лет.

Кривая радиального распределения $D(r)$, построенная по экспериментальным данным, приведена на рис. 1. Начальная область кривой интенсив-

^{*} Танталовые ампулы не использовались из-за сильной коррозии в условиях наших опытов.

ности ($s = 0 - 4 \text{ \AA}^{-1}$), не доступная экспериментальному определению, была экстраполирована теоретической кривой $I(s)$ для группы атомов $\text{O} - \text{B} = \text{O}$ со значениями: $r(\text{B} - \text{O}) = 1,36 \text{ \AA}$, $r(\text{B} = \text{O}) = 1,20 \text{ \AA}$, $r(\text{O} \dots \text{O}) = 2,56 \text{ \AA}$, поскольку они вносят главный вклад в рассеяние молекулой B_2O_3 (см. ниже). Как видно из рис. 1, кривая $D(r)$ имеет только две

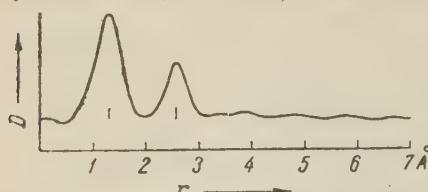


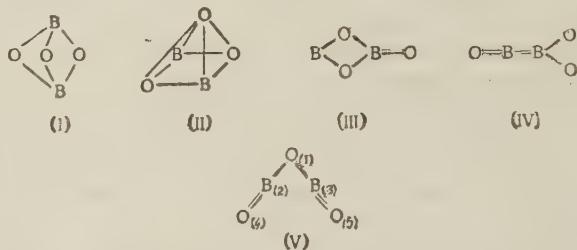
Рис. 1. Кривая радиального распределения $D(r)$ для молекулы окиси бора

резко выраженных пика при $r = 1,2$ и $2,56 \text{ \AA}$.

Расшифровка полученных электронограмм и интерпретация кривого $D(r)$ невозможна без сведений о составе пара окиси бора, так как молекулы B_2O_3 , B_4O_6 и BO_2 могут иметь сходные картины рассеяния (см. подробнее⁽⁸⁾). В работе⁽⁹⁾ содержалась ссылка на неопубликованное масс-спектрометрическое изучение

метрическое исследование Бредта, нашедшего, что при 1300° главной компонентой пара окиси бора является мономер B_2O_3 . Для проверки этих данных нами было предпринято масс-спектрометрическое изучение состава продуктов испарения окиси бора (10), результаты которого подтвердили данные Бредта и оказались близкими к вскоре опубликованным измерениям Инграма, Портера и Чапки (11). Основываясь на масс-спектрометрических исследованиях состава пара (10, 11) и определении молекулярного веса пара (12), свидетельствующих о наличии в парах окиси бора молекул B_2O_3 , можно интерпретировать полученные нами электронографические данные. Отметим, что в распределении интенсивности рассеянных электронов на электронограммах окиси бора и сульфида бора (13) наблюдается большое сходство, позволяющее предполагать аналогичное строение молекул этих соединений.

Нами были опробованы следующие модели молекулы B_2O_3 :



Из рассмотрения кривой $D(r)$ (рис. 1) следует вывод о непригодности бипирамидальной модели B_2O_3 (I). Как и в случае сульфида бора (18), на кривой $D(r)$ молекулы B_2O_3 имеются два четко выраженных пика, причем значение $r_2 = 2,56 \text{ \AA}$ для 2-го пика в два раза больше значения $r_1 = 1,28 \text{ \AA}$ для 1-го пика; очевидно, что с этими параметрами построить бипирамиду невозможно. Аналогичные соображения заставляют отвергнуть модели (II) — (IV). Эти заключения подтверждаются также расчетами по методу последовательных приближений. Так, на рис. 2 представлена теоретическая кривая для бипирамидальной модели B_2O_3 с $r(\text{B} - \text{O}) = 1,36 \text{ \AA}$, $\angle \text{OBO} = 84^\circ$ и $\angle \text{BOB} = 78^\circ$, а также теоретические кривые 2—4, отвечающие моделям (II) — (IV), которые в рассматриваемой области углов рассеяния не имеют сходства с экспериментальной кривой.

Рассмотрим вопрос о соответствии кривой $D(r)$ модели (V). Первый пик при $1,28\text{\AA}$ можно интерпретировать как композицию двух близких пиков, отвечающих межатомным расстояниям $B_{(2)} - O_{(1)}$ и $B_{(2)} - O_{(2)}^*$, не

* Число межатомных расстояний каждого из этих типов в рассматриваемой модели B_2O_3 одинаково, поэтому значение r_1 равно полусумме расстояний $\text{B}_{(2)}-\text{O}_{(1)}$ и $\text{B}_{(2)}-\text{O}_{(4)}$.

решаемых кривой $D(r)$ в отдельности; второй пик при $2,56\text{\AA}$ следуетнести к межатомному расстоянию $O_{(1)} \dots O_{(4)}$. Поскольку значение меж-
атомного расстояния r_2 в два раза больше r_1 , то из этого неизбежно следует вывод о линейном строении группы атомов $O - B = O$. Отношение площадей двух пиков кривой $D(r)$, равное 2,7, близко к теоретическому значению модели (V) 2,5, а для остальных моделей наблюдается резкое рас-
хождение.

При интерпретации кривой радиального распределения возникает вопрос: почему на кривой $D(r)$ нет пиков в области больших межатомных расстояний. Из анализа теоретической кривой $I(s)$ для модели (V) было выявлено, что основной мотив электронограммы — предование четных интенсивных максимумов и уменьшение интенсивности (малоинтенсивных максимумов) с внешней стороны этих максимумов (см. экспериментальную кривую рис. 2) определяется суммой трех гармоник, отвечающих межатомным расстояниям $B_{(2)} - O_{(1)}$, $B_{(2)} = O_{(4)}$ и $O_{(1)} \dots O_{(4)}$. Последовательно, амплитуды трех остальных гармоник, отвечающих межатомным расстояниям $O_{(1)} \dots B_{(3)}$, $B_{(2)} \dots O_{(5)}$ и $O_{(4)} \dots O_{(5)}$, малы по сравнению с амплитудами трех первых гармоник. Это означает, что амплитуды тепловых колебаний трех несвязанных между собою пар атомов достаточно велики. Такой вывод представляется естественным, поскольку в модели B_2O_3 типа (V) можно ожидать большие деформационные колебания валентного угла центрального атома кислорода при высоких температурах наших опытов, что должно привести к сглаживанию пиков на кривой $D(r)$ в области $r > 3\text{\AA}$. Интересно отметить, что на кривой $D(r)$ сульфида бора (13) наблюдались пики, отвечающие несвязанным парам атомов; это можно объяснить большим зарядом ядра атома серы и меньшей температурой опытов при исследовании молекулы B_2S_3 , благодаря чему условия для дифракции от несвязанных пар атомов оказались более благоприятными, чем у молекулы B_2O_3 .

Обратимся к методу последовательных приближений. Теоретическая кривая 5 для модели (V) со значениями параметров: $r(B_{(2)} - O_{(1)}) = 1,36\text{\AA}$, $r(B_{(2)} = O_{(4)}) = 1,20\text{\AA}$ и $\angle BOB = 95^\circ$ удовлетворительно согласуется с экспериментальной (см. рис. 2), за исключением того, что на внешней стороне 2-го максимума имеются две ступеньки интенсивности вместо одной. Полное согласование теоретической кривой с экспериментальной получается при учете больших амплитуд колебания указанных выше несвязанных пар атомов; соответствующая кривая 6 приведена на рис. 2. Таким образом, данные, полученные по методу последовательных приближений, находятся в полном согласии с данными метода радиального распределения.

Поскольку угол BOB определяется межатомными расстояниями, для которых на кривой радиального распределения нет четких пиков, решить вопрос о точном значении этого угла затруднительно. Для определения этого угла был использован следующий прием. По методу последовательных приближений для различных значений этого параметра строились теоретические кривые интенсивности (без учета колебательных факторов) и выяснялось, при каком значении угла BOB получается наилучшее согласование кривых $I(s)$ с экспериментальной. Естественно, без учета амплитуд тепловых колебаний атомов полного согласования этих кривых ожидать невозможно, однако, получив таким путем приемлемое согласование

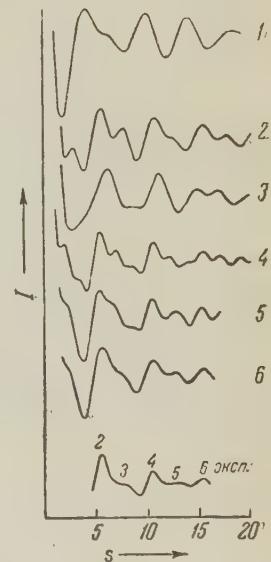


Рис. 2. Теоретические кривые интенсивности для различных моделей оксида бора и экспериментальная кривая

ние, в дальнейшем при учете колебательных факторов легче достигнутое согласования теоретической кривой с экспериментальной. Таким образом было найдено, что угол BOB составляет приблизительно 95° ; мы приняли это значение как наиболее вероятное без анализа возможной погрешности.

Таким образом, с полученными нами электронографическими данным наилучшим образом согласуется плоская угловая модель B_2O_3 с линейным расположением связей O—B—O и следующими значениями параметров:

- 1) $r(\text{B}—\text{O}) = 1,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$;
- 2) $r(\text{B}=\text{O}) = 1,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$;
- 3) $\angle \text{BOB} = 95^\circ$.

Отметим, что модель B_2O_3 типа (V) хорошо согласуется с литературным данным о длинах связей бор—кислород. Расстояние $r(\text{B}—\text{O}) = 1,36 \text{ \AA}$ в пределах погрешности эксперимента совпадает с длиной связи B—O в молекулах борных эфиров по электронографическим данным длиной связи B—O в борной кислоте H_3BO_3 и ее солях по рентгеновским данным (14). Расстояние $r(\text{B}=\text{O}) = 1,20 \text{ \AA}$ совпадает с длиной связи в молекуле BO по спектроскопическим данным (14). Валентный угол кислорода 95° соответствует экспериментальным данным и теоретическим представлениям о величине этого угла в соединениях подобного типа. Результаты нашего исследования согласуются с исследованием инфракрасного спектра паров окиси бора (15), свидетельствующего в пользу плоского строения молекулы B_2O_3 .

Выполненное нами ранее (1,3) исследование геометрии молекулы B_2S_3 являющейся структурным аналогом молекулы B_2O_3 , подтверждает интерпретацию и результаты электронографического исследования молекулы окиси бора.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 IX 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла, М., 1959. ² П. А. Акишин и др., Приборы и техника эксперимента, **3**, 1958, стр. 70. ³ I. L. Karle, J. Karle, J. Chem. Phys., **17**, 1052 (1949). ⁴ J. Karle, I. L. Karle, J. Chem. Phys., **18**, 957 (1950). ⁵ I. L. Karle, J. Karle, J. Chem. Phys., **18**, 963 (1950). ⁶ L. Pauling, L. O. Brockway, J. Chem. Phys., **2**, 867 (1934). ⁷ П. А. Акишин, В. П. Спиридовонов, Кристаллография, **2**, 475 (1957). ⁸ П. А. Акишин и др., Научный отчет за 1956—1957 гг. Лаборатории электронографического исследования молекул, № 154, Химфак МГУ, 1957. ⁹ J. Soulen, P. Sthapitanonda, J. Matalograve, J. Phys. Chem., **59**, 132 (1955). ¹⁰ П. А. Акишин и др., Научный отчет за 1956—1958 гг. Лаборатории стабильных изотопов (группа масс-спектрометрии), № 205, Химфак МГУ, 1958. ¹¹ M. Inghram, R. Rother, W. Chirk, J. Chem. Phys., **25**, 498 (1956). ¹² M. Scheer, J. Phys. Chem., **62**, 490 (1958). ¹³ П. А. Акишин, В. П. Спиридовонов, ДАН, **129**, № 6 (1959). ¹⁴ Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, Sci. ed. L. E. Sutton, Spec. Publ., № 11, London, 1958. ¹⁵ D. White, P. Walsh, D. Mann, J. Chem. Phys., **28**, 508 (1958).

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. АНДРИАНОВ и А. И. ПЕТРАШКО

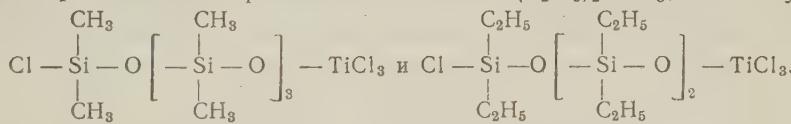
О РЕАКЦИИ АЛКИЛЦИКЛОСИЛОКАНОВ С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

Кремнийорганические циклические соединения при действии кислых щелочных катализаторов претерпевают химические превращения с образованием полимеров⁽¹⁻⁴⁾. Так, при действии серной кислоты⁽⁵⁾ на октаметилциклотетрасилоксан получают полидиметилсилоксановый эластомер. Аналогично процессы протекают при действии на октаметилциклотетрасилоксан щелочей.

При изучении реакции алкилциклосилоксанов с четыреххлористым титаном нами было найдено, что октаметилтетрациклосилоксан и гекса-илтрициклосилоксан взаимодействуют с четыреххлористым титаном при температуре выше 140°C с раскрытием циклов. Указанные реакции протекают следующей схеме:



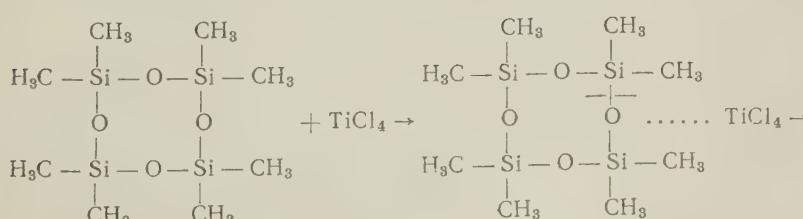
Исследуя эту реакцию на примере октаметилтетрацикlosилоксана $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_4$ и гексаэтилтрицикlosилоксана $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiO}]_3$, мы получили

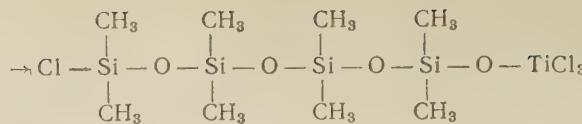


Выделенные новые титаносодержащие кремнийорганические соединения представляют собой бледно-желтые жидкости, сильно чувствительные влаге воздуха. При длительном хранении в закрытой стеклянной таре они несколько темнеют на свету.

Процесс образования указанных выше соединений протекает в отсутствие катализаторов, поэтому легко удается выделить продукты высокой степени чистоты.

Механизм реакции, как можно полагать, состоит в том, что вначале кислорода силоксановой связи координирует с атомом титана в четыреххлористом титане, при этом образуется неустойчивое комплексное соединение с ослабленной связью кремний — кислород. В результате происходит разрыв цикла, при этом один атом хлора присоединяется к кремнию на одном конце органосилоксановой цепи, а трихлортитановая группа — к атому кислорода на другом конце. Этот процесс может быть представлен следующим образом (на примере взаимодействия четыреххлористого титана с октаметилтетрацикличесилоксаном)





Эта реакция может служить удобным методом введения титана в органических силикансовую линейную цепь молекулы.

Экспериментальная часть

Для работы применялись: четыреххлористый титан марки «Ч» ТУ 2553-50, октаметилтетрациклический силиканс с т. кип. 32—34°/2 мм рт. ст. и мол. весом 296,6, гексаэтилтетрациклический силиканс с т. кип. 72—74°/2 мм рт. ст. и мол. весом 312,1.

Реакция четыреххлористого титана с октаметилтетрациклическим силиканом. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, тщательно высушеннную изолированную от влаги воздуха, помещали 80 г (0,27 моля) октаметилтетрациклического силикана и 52 г (0,273 моля) четыреххлористого титана. Смесь нагревали при непрерывном перемешивании до 170° и выдерживали при этой температуре в течение 6 час., после чего охлаждали. Продукт реакции разгоняли в вакууме из колбы с елочным диффламматором, при этом было выделено 27 г продукта формулы $\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{TiCl}_3$ с т. кип. 97—98°/2 мм.

Найдено %: C 19,94; 20,49; H 5,41; 5,23; Ti 10,70; 10,85;

Si 22,55; 22,54; Cl 28,08; 28,39

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Si}_4\text{O}_4\text{TiCl}_4$. Вычислено %: C 19,75; H 4,98; Ti 9,85; Si 23,09; Cl 29,15

Реакция четыреххлористого титана с гексаэтилтетрациклическим силиканом. Реакция проводилась аналогично из 42,25 г (0,139 моля) гексаэтилтетрациклического силикана и 26,3 г (0,138 моля) четыреххлористого титана. При разгонке продукта реакции в вакууме было выделено 16,5 г вещества формулы $\text{Cl}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_3\text{TiCl}_3$ с т. кип. 141—143°/2 мм.

Найдено %: C 30,32; 30,50; H 6,49; 6,48; Ti 10,3
(из общей золы)

Si 16,05; 16,06; Cl 29,33; 29,11

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Si}_3\text{O}_3\text{TiCl}_4$. Вычислено %: C 29,03; H 6,42; Ti 9,65
Si 16,97; Cl 28,57

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17 XII 1959

Всесоюзный электротехнический институт
им. В. И. Ленина

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Patnode, O. W. Wilcock, J. Am. Chem. Soc., 68, 358 (1946). ² C. Hurd, J. Am. Chem. Soc., 68, 264 (1946). ³ Англ. пат. 632954, 1943; Chem. Abs., 44, 7866 (1950). ⁴ Пат. США, 2560498, 1951; Chem. Abstr., 45, 9299 (1951). ⁵ K. Kizima, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 76, 1205 (1955).

ХИМИЯ

А. А. БЕРЛИН, З. В. ПОПОВА и Д. М. ЯНОВСКИЙ

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ
НА ТЕРМО- И СВЕТОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

(Преображенено академиком Н. Н. Семеновым 12 XI 1959)

В настоящее время можно считать установленным, что термо- и свето-кислительная деструкции галоидсодержащих карбоцепных полимеров проекают по радикально-цепному механизму (1). По-видимому, этот процесс инициируется радикальными продуктами деструкции макромолекул, в частности алcoxильными и гидроксильными радикалами, возникающими при распаде полимерных гидроперекисей (2, 3). Развитие цепи протекает следствие отщепления атомов водорода и галоида, что в результате приводит к дегидрохлорированию, накоплению двойных связей и распаду макромолекул (1-3). Несмотря на то, что в настоящее время нет еще однозначного доказательства механизма возникновения, развития и обрыва цепей при термо- и светоокислительной деструкции поливинилхлорида (ПВХ), все же можно утверждать, что наиболее эффективное ингибирирование этого процесса возможно лишь при применении веществ, способных акцептировать радикалы. Естественно, что акцепторы радикалов могут применяться в качестве эффективных стабилизаторов полимера только в том случае, если они при нагревании или облучении в присутствии воздуха не образуют гидроперекисей, способных инициировать процесс деструкции.

В связи с этим большой теоретический и практический интерес представляет исследование влияния на термоокислительную деструкцию поливинилхлорида некоторых типов недавно синтезированных полифенилвиниленов (ПФВ) (4), а также содержащих сопряженные связи продуктов деструкции некоторых высокополимеров, в частности поливинилхлорида.

Малая активность таких квазирадикалов обусловливает их способность к реакциям лишь при сравнительно высоких температурах ($\geq 150-200^\circ$) (4). Исследование спектров электронного парамагнитного резонанса ПФВ и дегидрохлорированного ПВХ показало, что они в основном состояниях содержат большое количество неспаренных электронов ($10^{17}-10^{19}$ парамагнитных частиц на 1 г), делокализованных по цепи сопряжения (5). Это обстоятельство позволяет предположить, что они могут быть высокоэффективными ингибиторами процессов термоокислительной деструкции галоидсодержащих полимеров. Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, подтверждают правильность этого предположения.

ПФВ, полученный термической полимеризацией фенилацетилена при 50° (I) является весьма эффективным ингибитором термоокислительной деструкции ПВХ; меньшей ингибирующей способностью обладает полученный при 300° неплавкий и нерастворимый сополимер фенилацетилена с п-диэтилбензолом (II), а также продукт исчерпывающего дегидрохлорирования ПВХ под вакуумом при 300° (III).

На рис. 1 приведены кинетические кривые отщепления хлористого водорода от ПВХ при 175° в присутствии различных стабилизаторов; эти

кривые показывают высокую эффективность ингибирующего действия продукта I.

Необходимо отметить, что при применении больших количеств нерастворимых продуктов их стабилизирующее действие ослабляется. По-видимому, в случае применения нерастворимых и неплавких полимеров с сопряженными связями затрудняется контакт радикалов, образующихся при деструкции поливинилхлорида, с активными центрами полимерных стабилизаторов.

Таблица 1

Стабилизатор		Количе- ство стаби- лизатора, % к ПВХ	Т-ра нача- ла дегидрохлори- рования ПВХ, °С	Продолжит. индуциц. пе- риода до на- чала дегидро- хлорирования ПВХ, мин.	$V, \frac{\text{мг HCl}}{1 \text{ г ПВХ}}$	$\frac{V}{V_0} \cdot 100$
вещество	число паро- магнитных частиц в 1 г					
ПВХ без стабили- затора	—	—	158	7	3,91	100
Полифенилвинилен (I)	$2,41 \cdot 10^{17}$	0,1	—	8,5	2,16	55
		1,0	158	7	1,34	34
		5,0	—	7	1,30	33
		10,0	—	5	1,43	37
Сополимер фенил- ацетиlena и па- радиэтилben- зола (II)	$4,35 \cdot 10^{18}$	0,1	—	6	2,54	65
		1,0	153	7	2,53	65
		10,0	—	5	3,30	84
Продукт дегидро- хлорирования ПВХ (III)	$2,10 \cdot 10^{17}$	1,0	160	9	3,07	78
		5,0	—	8	2,41	65
		10,0	—	10	3,13	80

Примечание. Среднеинтегральные скорости дегидрохлорирования ПВХ в присутствии (V) и в отсутствие (V_0) стабилизатора определены при 175° в токе воздуха при продолжительности опыта 180 мин. Отношение $\frac{V}{V_0} \cdot 100$ характеризует изменение скорости дегидрохлорирования за счет введения стабилизатора.

Таблица 2

Стабилизатор	Количество стабилизатора, % к ПВХ	Т-ра, при ко- торой опре- делялась ско- рость дегидро- хлорирования, °С	Продолжит. индуциц. пе- риода до на- чала дегидро- хлорирования ПВХ, мин.	$V, \frac{\text{мг HCl}}{1 \text{ г ПВХ}}$	$\frac{V}{V_0} \cdot 100$
ПВХ без стабилиза- тора	—	175	7	3,91	100
		185	6	10,0	100
		195	5	20,7	100
Полифенилвинилен (I)	1,0	175	7	1,34	34
	1,0	185	5	6,30	63
	5,0	185	6	6,20	62
	10,0	185	7	6,17	62
	1,0	195	3	19,0	92
	5,0	195	3	20,0	96
	10,0	195	3	20,8	100
Продукт дегидрохло- рирования ПВХ (III)	1,0	175	9	3,07	78
	1,0	185	8	7,8	78
	5,0	185	6	6,4	64
	10,0	185	7	9,0	90
	1,0	195	6	27,0	130
	5,0	195	5	20,7	100
	10,0	195	6	31,2	151

В табл. 2 приведены данные, характеризующие ингибирующее влияние поливиниленов I и III на распад ПВХ при различных температурах.

Данные табл. 2 свидетельствуют о снижении эффективности действия оливиниленов при повышении температуры. Продукт I ингибирует термоспад ПВХ при 185° и не ускоряет его при 195°. В отличие от I, продукт II при 195° ускоряет деструкцию ПВХ. Это специфическое действие продукта III, полученного дегидрохлорированием ПВХ, связано, по-видимому, с образованием активных радикалов при термическом крекинге полиме-ра. Такие радикалы могут застревать в сетке дегидрохлорированного полимера и взаимодействовать с кислородом с образованием перекисных радикалов, инициирующих деструкцию ПВХ при повышенных температурах.

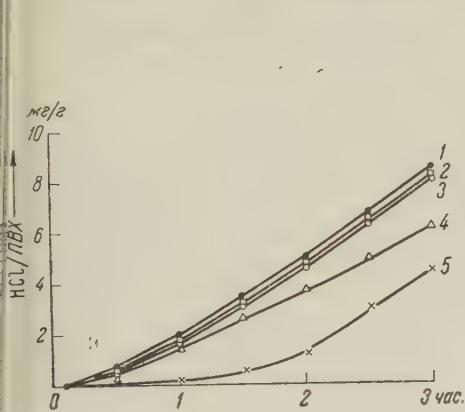


Рис. 1. Скорость дегидрохлорирования ПВХ при 175° в токе воздуха; 1 — без стабилизатора, 2 — с 1% силиката свинца, 3 — с 1% малеината дигидрололова, 4 — с 1% дифенилолпропана, 5 — с 1% ПФВ

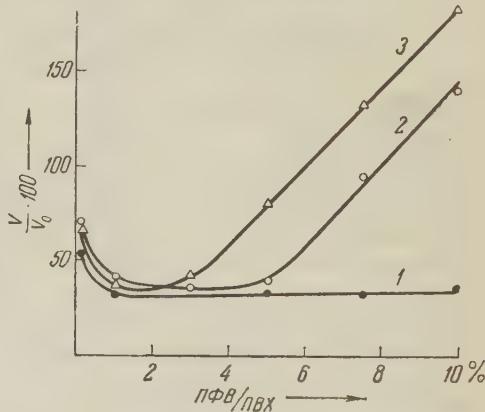


Рис. 2. Скорость дегидрохлорирования ПВХ при 175° в токе воздуха в присутствии: 1 — ПФВ до термической обработки, 2 — ПФВ после выдерживания в течение 6 час. при 300°, 3 — ПФВ после выдерживания в течение 6 час. при 400°

В связи с этим было интересно выявить влияние термической обработки ПФВ (I) на его стабилизирующую активность. Экспериментальные данные показывают, что при нагревании ПФВ до 300 и 400° наблюдается увеличение степени сопряжения, о чем можно судить по углублению окраски полимера от желтой до коричневой и черной; при этом увеличивается концентрация неспаренных делокализованных электронов с $2,4 \cdot 10^{17}$ до $4,2 \cdot 10^{18}$ и $3,4 \cdot 10^{19}$ парамагнитных частиц на 1 г соответственно (4). Одновременно наблюдается частичное дегидрирование полимера, на что указывает уменьшение содержания водорода с 6,12 до 5,88 и 5,16% и, по-видимому, имеется возможность образования радикальных центров. Данные рис. 2 подтверждают предположение о возможности образования при термической обработке полифенилвинилена активных радикалов, способных инициировать деструкцию ПВХ. Исходный ПФВ остается эффективным ингибитором в пределах концентраций от 0,1 до 10% (от веса ПВХ); после обработки при 300° он инициирует распад в концентрациях 8% и выше, а после обработки при 400° инициирование распада начинается уже при концентрации 6%.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
10 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D. E. Winkler, J. Pol. Sci., 35, 128, 318 (1959). ² D. H. R. Barton, K. E. Howlett, J. Chem. Soc., 1949, 155. ³ V. W. Fuchs, D. Lowis, Makromolek. Chem., 22, 1 (1957). ⁴ А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов. Высокомолек. соед., 1, 12, 1817 (1959). ⁵ А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калманзон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 9, 1361 (1959).

В. В. КАНДЫБА, П. Б. КАНТОР, Р. М. КРАСОВИЦКАЯ и Е. Н. ФОМИЧЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ОКИСИ БЕРИЛЛИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1200—2820° К

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 XII 1959)

Энталпия и теплоемкость окиси бериллия были измерены Магнусом и Данцем (1) в интервале температур 374—1175° К. (Результаты Магнуса и Данца были использованы в таблицах Келли (2), который оценивает точность их в 3%.) В настоящей статье приведены результаты экспериментального определения теплосодержания и теплоемкости окиси бериллия в твердой фазе в интервале температур 1200—2820° К — вплоть до температур плавления. Эти измерения были выполнены методом смешения при помощи массивного калориметра с изотермической оболочкой. Нагревание образца производилось в высокотемпературной вакуумной печи; температура ее измерялась с помощью образцового оптического пирометра ЭОП-51М с точностью от 0,05 до 0,2%.

Образцы окиси бериллия были спрессованы из кристаллического порошка. Образцам придавалась форма ампулы, изготовленной в виде усеченного конуса. Для связки к образцу добавлялось небольшое количество глюкозы (до 0,1%), которая в процессе обжига выгорала. Образцы обжигались при температуре 1400° С (предварительный обжиг) и при температуре 1800° С (окончательный обжиг). Образцы BeO содержали в незначительном количестве (не превышающем нескольких сотых процента) примеси ряда металлов (Al, Ni, Cu, Zn, Hg, Fe, Ti и др.). После обжига образцы содержали 99,9% BeO. Примерный вес образцов составлял 35 г. В качестве материала для изготовления ампул нами были выбраны молибден и вольфрам. По данным Джонсона (3), системы BeO—Mo и BeO—W в вакууме не вступают в реакцию до температур 2200—2300° К. Нам не было обнаружено взаимодействия и при более высоких температурах.

Определение энталпии окиси бериллия в интервале температур 1200—2400° К производилось в молибденовых ампулах, изготовленных из листового металла толщиной 0,2 мм. Тантал в качестве материала для ампулы оказался непригодным (при температурах около 2300° К образец BeO, заключенный в танталовую ампулу, покрывался серым налетом, рентгенографический анализ которого показал образование соединений окиси бериллия с танталлом). В интервале температур 2400—2820° К были применены вольфрамовые ампулы. Недостатком вольфрамовых ампул является их хрупкость, а также значительный вес (большое теплосодержание ампулы повышает погрешность опыта). Вольфрамовые ампулы использовались также для определения теплоты перехода из твердой фазы в жидкую; в связи с этим они имели специальную конструкцию обеспечивающую полную герметичность внутренней полости ампулы. Теплосодержание молибденовых и вольфрамовых ампул определялось путем сбрасывания пустых ампул.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения теплосодержания окиси бериллия, полученные в Харьковском государственном институте мер и измерительных приборов (ХГИМИ 1). Погрешность измерения энталпии составляет 0,25% в интервале 1100—2000° К и 0,5% в интервале выше 2000° К. По полученным экспериментальным данным способом наимен-

Таблица 1

№ п. п.	T, °К	$H_T - H_{298,16}$ кал/моль	№№ п. п.	T, °К	$H_T - H_{298,16}$ кал/моль	№№ п. п.	T, °К	$H_T - H_{298,16}$ кал/моль
1	1142	8646	21	1813	17060	41	2278	23782
2	1169	9030	22	1838	17340	42	2310	24000
3	1208	9408	23	1864	17740	43	2329	24270
4	1242	9855	24	1889	18060	44	2334	24152
5	1276	10230	25	1915	18455	45	2408	25400
6	1286	10280	26	1925	18766	46	2432	25600
7	1336	10990	27	2002	19702	47	2475	26263
8	1344	11156	28	2035	19916	48	2526	27680
9	1358	11311	29	2054	20305	49	2566	28100
10	1418	12031	30	2065	20380	50	2637	28330
11	1443	12332	31	2084	20811	51	2646	28600
12	1471	12645	32	2102	21020	52	2672	28900
13	1475	12707	33	2119	21345	53	2697	29930
14	1511	13160	34	2126	21189	54	2820	40833
15	1522	13290	35	2142	21520	55	2822	40883
16	1595	14232	36	2155	21774	56	2840	46917
17	1646	14716	37	2164	22039			
18	1681	15308	38	2182	22065			
19	1684	15333	39	2297	22955			
20	1703	15562	40	2262	23100			

Приложение. Опыты с № 1 по № 44 производились в ампулах из молибдена; № 45 по № 53 в ампулах из вольфрама; в опытах №№ 54—56 произошло частичное плавление образца.

у которых найдены коэффициенты интерполяционного уравнения. Уравнения для энталпии и теплоемкости имеют следующий вид:

$$H_T - H_{298,16} = 9,471T + 1,045 \cdot 10^{-3}T^2 - 3540 \text{ кал/моль},$$

$$c_p = 9,471 + 2,090 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad (1200-2820^{\circ}\text{К}).$$

Средняя квадратичная погрешность определения численных значений коэффициентов приведенного уравнения составляет 0,4%, а для опытов с вольфрамовыми ампулами 1,1%.

Приведенные в настоящей работе данные по энталпии BeO при высоких температурах получены впервые. В связи с этим сравнение данных ХГИМИП с данными других авторов можно произвести только при температурах 1200° К. Значения теплосодержания, рассчитанные по уравнению ХГИМИП с точностью до 1%, совпадают с результатами Родигина и Гомельского (4), полученными в Свердловском филиале ВНИИМ, а также с данными, опубликованными Келли.

В ходе работ по определению энталпии были получены данные о температуре плавления BeO. Температура плавления окиси бериллия по нашим измерениям оказалась равной $2820 \pm 9^{\circ}\text{К}$.

Значение температуры плавления окиси бериллия, полученное Я. И. Ольшанским (5), равно $2843 \pm 30^{\circ}\text{К}$, а приведенное М. П. Славинским (6) $2793 \pm 30^{\circ}\text{К}$.

Харьковский государственный институт
мер и измерительных приборов

Поступило
17 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1 A. Magnus, H. Danz, Ann. Phys., 4, 81, 802 (1926). 2 K. K. Kelly, U.S. Bur. Mines Bull., № 476 (1949). 3 A. G. Jonson, S. R. Scholes et al., J. Am. Ceram. Soc., 33, № 4, 144 (1950). 4 Э. Н. Родигина, К. З. Гомельский, Отчет Свердловск. фил. Всесоюзн. научно-иссл. инст. метрологии им. Менделеева, 1956. 5 Я. И. Ольшанский, ДАН, 59, № 6, 1105 (1948). 6 М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, М., 1952.

К. А. КАРАШАРЛИ и П. Г. СТРЕЛКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
1,1-ДИЦИКЛОГЕКСИЛДОДЕКАНА, 1,1-ДИФЕНИЛДОДЕКАНА,
1-ФЕНИЛ-1-ЦИКЛОГЕКСИЛДОДЕКАНА ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 10 XII 1959)

Целью настоящего исследования было определение термодинамических величин при стандартных условиях дициклогексилдодекана, дифенилдекана, 1-фенил-1-циклогексилдодекана. Все три вещества предварительно были очищены хроматографическим методом *. Дициклогексилдодекан и дифенилдодекан доочищались методом зонной плавки ⁽¹⁾. Оценка чистоты производилась в калориметре по депрессии точки плавления аналогично ⁽²⁾. Аппаратура, методика и порядок измерения c_p описаны ранее ⁽³⁾.

Теплоемкость пустого калориметра в интервале от 12 до 320° К была измерена в 47 точках, дициклогексилдодекана в 69, дифенилдодекана в 9, 1-фенил-1-циклогексилдодекана в 67 точках.

Экспериментальные значения теплоемкостей были графически выражены и табулированы через равные интервалы температур (табл. 1). Отступление экспериментальных значений теплоемкостей от выравненной кривой не превышает 0,15 %. Во всем интервале измерений не наблюдалось ухудшения теплообмена, что указывало бы на сорбцию веществом гелия, присущего в калориметре, как теплообменный газ.

Таблица 1

Выравненные значения теплоемкостей c_p (кал / град. моль)

T-ра, °К	C ₂₄ H ₃₄	C ₂₄ H ₄₀	C ₂₄ H ₄₆	T-ра, °К	C ₂₄ H ₃₄	C ₂₄ H ₄₀	C ₂₄ H ₄₆
10	1,561	1,490	1,38	191* тв. 2	76,51	—	—
20	8,606	7,460	6,12	200	80,011	83,92	84,90
30	15,244	14,24	13,8	225	89,69	93,89	93,7
40	21,079	20,71	20,8	250	98,318	104,54	103,18
50	26,549	26,70	25,95	275	107,587	122,67	116,98
75	38,510	39,66	39,27	275,84* тв.	—	123,00	—
100	49,086	49,05	49,95	275,84* ж.	—	143,00	—
125	56,526	57,23	58,5	281,4* тв.	109,842	—	—
150	65,015	65,45	67,00	281,4* ж.	139,308	—	—
175	75,884	74,25	75,85	300	142,153	146,40	136,20
191* тв. 1	82,71	—	—	—	—	—	—

* Экстраполяция.

Ввиду наличия загрязнений в образцах плавление начинается при более низких температурах и сказывается на кривых теплоемкостей за 20–30° до тройной точки. Поэтому для получения теплоемкости твердой фазы этой области из выравненных значений теплоемкостей вычиталась добавочная эффективная теплоемкость, определяемая по формуле

$$\Delta c_i = H_{\text{пл}} \frac{T^* - T^s}{(T^s - T_i)^2},$$

* Вещества были синтезированы в Институте нефтехимического синтеза АН СССР А. А. Петровым с сотрудниками ⁽⁴⁾.

де Δc_i — эффективное возрастание теплоемкости, вызываемое плавлением примесей; T^* — температура тройной точки; T^s — температура плавления вещества; T_i — температура, при которой вычисляется добавочная эффективная теплоемкость; $H_{\text{пл}}$ — теплота плавления.

Ввиду того, что теплоемкость дициклогексилдодекана и 1-фенил-1-циклогексилдодекана в области температур от 13° К и выше не подчиняется предельному закону Дебая ($c = aT^3$), экстраполяцию к 0° К произвели графически. Это является вполне допустимым, тем более, что, по нашей оценке, абсолютная ошибка в значении энтропии, принимая во внимание недостаточную чистоту препарата при 298,16° К (0,3—0,4 энтр. ед.), больше, чем величина энтропии при 15° К (0,2 энтр. ед.). Повидимому, у этих веществ предельный закон проявляется при более низких температурах.

У дифенилдодекана в области температур от 13 до 16° К зависимость теплоемкости от температуры становится кубической: $c_p = 1,43 \cdot 10^{-3} T^3$. У этого вещества в области температур 181—199° К обнаружен пик кривой теплоемкости, вероятно, обусловленный фазовым переходом, связанным с изменением структуры кристалла (рис. 1). Интегральная теплота фазового перехода составляет:

$$H_{\text{перех}} = 460,7 \pm 1 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}.$$

Стандартные значения энтропии и энталпии были получены численным интегрированием кривых $c(T)$ и $\frac{c_p}{T}(T)$. Значения термодинамических величин для всех трех веществ даны в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические величины при стандартных условиях

Название вещества	Формула	$H_{298,16} - H_0$, кал/моль	$S^0_{298,16}$, кал/град·моль	$H_{\text{пл}}$, кал/моль	$S_{\text{пл}}$, кал/град·моль	$T_{\text{пл}}$, °К	$c_{298,16}$, кал/град·моль	Чистота, моль. %
Дициклогексилдодекан (тв.)	$C_{24}H_{46}$	19519 ± 50	$130,42 \pm 0,4$	1058 ± 50	$35,20 \pm 0,15$	$300,58 \pm 0,02$	134,46	98,2
1-Фенил-1-циклогексил- додекан (ж.)	$C_{24}H_{40}$	30166 ± 80	$166,33 \pm 0,6$	8406 ± 50	$30,51 \pm 0,15$	$275,84 \pm 0,02$	146,06	97,6
Дифенилдодекан (ж.)	$C_{24}H_{34}$	28672 ± 80	$163,70 \pm 0,6$	9284 ± 50	$33,00 \pm 0,15$	$281,40 \pm 0,02$	141,934	99,0†

Всесоюзный научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических измерений

Поступило
9 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. W. Schwab, E. J. Wichers, J. Res. Nat. Bur. Stand., **32**, 253 (1944).
² W. J. Taylor, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., **32**, 197 (1944).
³ П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич и др., ЖФХ, **28**, 459 (1954). ⁴ С. Р. Сергиенко, Л. Н. Квитковский, А. А. Цедилина, А. А. Петров, ДАН 120, № 3, 541 (1958).

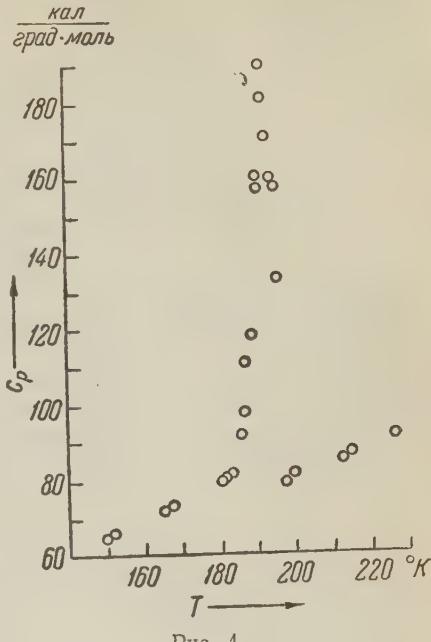
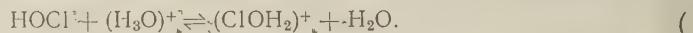


Рис. 1

Г. В. КУПИНСКАЯ и академик АН УССР Е. А. ШИЛОВ
О ХЛОР-КАТИОНЕ КАК АГЕНТЕ ХЛОРИРОВАНИЯ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

До сих пор нет единого мнения по вопросу о значении хлор-катиона в механизме хлорирования в водных растворах. Мы уже раньше рассматривали эту проблему ^(1, 2) и нашли, что хлор-катион, в отличие от бром- и йод-катаиона, не играет заметной роли в водном галогенировании. К этому выводу приводило наблюдение, что добавки сильных кислот (за исключением соляной) мало ускоряют реакции хлорноватистой кислоты с органическими соединениями ⁽³⁾, хотя концентрация хлор-катаиона должна возрастать пропорционально концентрации водород-иона в соответствии с уравнением



Работы Сопера и его сотрудников ⁽⁴⁾ тоже не дали указаний на участие хлор-катаиона в реакциях хлорноватистой кислоты, хотя эти авторы допускали такую идею *.

Однако несколько лет назад Деламар, Хьюз, Вернон и Кетли ^(6, 7) предложили теорию, согласно которой хлор-катион является основным активным агентом при хлорировании органических соединений разбавленной хлорноватистой кислотой. Основанием для такого утверждения явилось наблюдение, что скорость хлорирования анизола, фенола, мезитилена, метилмета- и метил-пара-толиловых эфиров почти не зависит от концентрации органического соединения и может быть выражена уравнением

$$-\frac{d [\text{HOCl}]}{dt} = k [\text{HOCl}] + k' [\text{HOCl}] [\text{H}^+].$$

Отсюда возникла аналогия с реакцией нитрования, скорость которой в известных условиях лимитируется стадией образования нитроний-катаиона из азотной кислоты ^(8, 9). Английские авторы предполагают аналогичную диссоциацию $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}^+ + \text{OH}^-$ и $\text{ClOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons (\text{ClOH}_2)^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

При этом предполагалось, что возможность образования молекулярного хлора исключалась добавками серебряных солей.

В 1952 г. ⁽¹⁰⁾ мы отметили, что распад HOCl с образованием хлор-катаиона на маловероятен и что скорость реакций, исследованных английскими авторами, лимитирована, по-видимому, не скоростью образования хлор-катаиона, но скоростью регидролиза хлора из HOCl за счет имеющихся в растворе следов хлор-иона. Деламар и его сотрудники не согласились с нашими доводами ⁽⁷⁾, сославшись на то, что наши опыты относились к более концентрированным и менее кислым, чем у них, растворам HOCl . В настоящей статье мы приводим новые доказательства в пользу того, что хлор-катион не имеет значения в реакциях HOCl и что кинетические зависимости

* Дербишир и Уотерс ⁽⁵⁾ обнаружили катализитическое действие сильных кислот для реакции хлорноватистой кислоты с толуол- ω -сульфоновой кислотой при очень больших концентрациях катализатора ($1-4 M$), причем серная кислота оказалась гораздо активнее хлорной. Возможно, что в этих условиях образуется не хлор-катион, но ацилгипохлориты.

становленные в работах Деламара и его сотрудников (6,7), связаны с образованием молекулярного хлора.

В качестве объекта хлорирования был выбран анизол, который отличается тем, что легко хлорируется в водном растворе хлором, между тем как HOCl действует на него гораздо слабее. Мы измеряли скорость исчезновения активного хлора в смесях, содержащих, кроме анизола, HOCl и азотной кислоты, еще и малые количества хлор-иона (в виде KCl).

Если допустить, что скорость хлорирования анизола v определяется скоростью регидролиза хлора, то

$$v = k [\text{HOC1}] = k_R [\text{H}^+] [\text{HOC1}] [\text{Cl}^-]$$

, следовательно,

$$k = k_R [H^+] [Cl^-]. \quad (2)$$

Значения константы скорости регидролиза хлора, k_R , определены различными методами (11). Как вероятное среднее, мы принимаем, что $k_R = 0,03$ $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ (при 0°). $\frac{e}{\Phi}$

Опыты ставились при 0° в затемненных сосудах. Хлорноватистую кислоту готовили двукратной перегонкой раствора, полученного из хлорной воды и Ag_3PO_4 . Для кинетических опытов употреблялись растворы с удельной электропроводностью равной $2 \cdot 10^{-6}$ — $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. при 0° Пробы объемом около 6 мл титровались 0,01 N раствором тиосульфата из пневматической микробюфетки. Реакция хлорирования очень чувствительна к следам соляной кислоты, поэтому репродуцируемость опытов зависит от качества исходного препарата хлорноватистой кислоты. В каждом отдельном опыте константы уравнения n -го порядка относительно активного хлора вообще постоянны, хотя в некоторых опытах без добавок KCl , заметна тенденция к изменению.

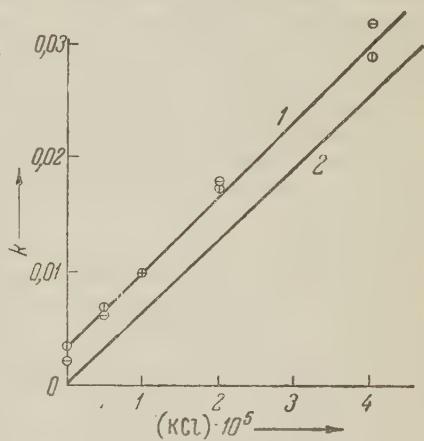


Рис. 1. 1 — прямая значений k , 2 — прямая $k_R [H^+] [Cl^-]$

Таблица 1 *

4×10^3	2,5	5	10	2	10	2	10	10	10	10	2,5	10	10
$\text{HOC}_2] \times 10^3$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\text{HNO}_3) \times 10^3$	—	—	—	1	1	1	1	1	2	3	—	—	—
$\text{NaOH}) \times 10^5$	—	—	—	—	—	2	2	1	1	1	2	2	30
$\text{KCl}) \times 10^5$	—	—	—	—	—	2	2	1	1	1	—	—	—
$\times 10^2$	0,09	0,11	0,15	0,2	0,34	1,0	1,7	1,4	3,0	4,2	0,1	0,18	0,4

* *A* — концентрация аниза, квадратные скобки отмечают истинные, круглые — аналитические концентрации реагентов, температура 0°.

По данным табл. 1 можно установить, что скорость хлорирования несколько зависит от концентрации аниза ^{*}, и в присутствии хлор-иона прямо пропорциональна концентрации водород-иона. В последующем мы пользуемся данными опытов, где концентрация водород-иона постоянна, концентрация аниза насколько возможно высока.

На рис. I сопоставлены экспериментальные значения k для двух опытных серий при различных концентрациях хлор-иона со значениями

* У Деламара (7): концентрация анизола почти совсем не влияет на скорость его хлорирования. Возможно, что это расхождение с нашими наблюдениями объясняется тем, что английские авторы ставили опыты при другой температуре (25°).

$k_R[H^+][Cl^-]$ при одинаковых концентрациях реагентов. Начальные концентрации во всех опытах были: аниза 0,01 M, HNO_3 0,001 M, $HOCl$ 0,001 M. Опыты одной серии проводились с одним и тем же раствором $HOCl$ в течение нескольких часов одного дня.

Мы видим, что прямая зависимости скорости хлорирования (1) от концентрации хлор-иона и прямая (2) $k_R[H^+][Cl^-]$ проходят очень близко одна к другой, отличаясь на малую постоянную величину. Ясно далее, что даже при очень малых концентрациях хлор-иона (порядка 10^{-5} M) хлорирование аниза протекает главным образом через молекулярный хлор. Экстраполируя линию скорости хлорирования на нулевое значение добавок KCl , мы находим на оси ординат значение k_0 , равное $0,003 \text{ мин}^{-1}$. Такое число дают в среднем и опыты, поставленные без KCl .

Значение k_0 составляется за счет: (a) хлорирования аниза хлорноватистой кислотой без участия хлор-иона и водород-иона, (b) хлорирования смесями хлора, содержащимися в исходном растворе $HOCl$; (в) хлорирования хлор-катионом (поскольку он принимает участие в реакции).

Мы находим долю реакции (a), измеряя скорость хлорирования аниза при малых добавках щелочи, когда концентрации хлора и хлор-катиона снижаются до ничтожной величины. Этот способ осложнен тем обстоятельством, что скорость реакции при добавках щелочи не уменьшается, а возрастает до некоторого максимума, расположенного при 25–30% нейтрализации $HOCl$ *. Экстраполируя значения k на нулевое значение добавок щелочи, мы получили k_a для реакции (a) равное $0,0015 \text{ мин}^{-1}$. Разница ($k_0 - k_a$), равная $0,0015 \text{ мин}^{-1}$, относится к сумме констант реакций (б) (в). Если все $0,0015 \text{ мин}^{-1}$ отнести на счет молекулярного хлора, то с помощью k_R можно вычислить содержание хлор-иона в наших кинетических смесях, внесенное с исходной хлорноватистой кислотой. Полученное значение равно $2,2 \cdot 10^{-6}$ M. Вполне возможно и даже вероятно, что такие концентрации хлор-иона имелись в наших растворах. Деламар и его сотрудники полагали, что освободили свой растворы от присутствия хлор-иона благодаря добавкам серебряных солей (6, 7, 12). По-видимому, они не приняли во внимание, что очень дисперсное хлористое серебро может действовать как растворенный хлорид.

Чтобы оценить эффект присутствия очень малых концентраций $AgCl$, мы поставили следующие опыты. Путем сливания эквимолярных растворов $AgNO_3$ и KCl был приготовлен $4 \cdot 10^{-5}$ M раствор $AgCl$ и из него путем раз-

Таблица 2

Серия I					Серия II						
$(AgCl) \times 10^5$	—	—	0,5	0,5	—	0,25	0,5	1	2	0,5	—
$(KCl) \times 10^5$	—	0,5	—	0,5	—	—	—	—	—	2	—
$k \times 10^2$	0,38	0,75	0,64	1,0	0,2	0,57	0,6	0,8	0,9	2,2	1,5
$(k - k_0) \times 10^2$	0	0,37	0,26	0,62	0	0,37	0,4	0,6	0,7	2,0	1,5
$k_R [H^+] [Cl^-] \times 10^2$	0	0,32	0,32	0,65	0	0,16	0,32	0,65	1,3	1,6	1,5

ведения растворы $AgCl$ от $2 \cdot 10^{-5}$ до $0,5 \cdot 10^{-5}$ M. Растворы с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ M в толстом слое чуть мутноваты, менее концентрированные совершенно прозрачны. Полученные растворы $AgCl$ вводились в обычные смеси наших кинетических опытов иногда с добавкой KCl . В контрольных опытах без аниза хлористое серебро не вызывает заметного разложения хлорноватистой кислоты.

* Это явление находит объяснение в том, что активным агентом хлорирования в щелочных растворах является окись хлора. Ее образование из $HOCl$, представляющее мелкую стадию реакции, ускоряется при подщелачивании, вероятно за счет реакции $HOCl + OCl^- \rightleftharpoons HO^- + Cl_2O$ (3).

В табл. 2 приведены значения констант k для опытов в присутствии AgCl в сопоставлении с величинами $k_R [\text{H}^+][\text{Cl}^-]$. Во всех опытах температура 0° , концентрации (моль/л): анизола 0,005, HOCl 0,001, HNO_3 0,001. По ходу опыта константы k обнаруживают лишь незначительный ход вверх. Концентрации Cl^- указаны как сумма концентраций AgCl и KCl .

Данные табл. 2 показывают, что AgCl оказывает значительное катализическое воздействие на хлорирование анизола хлорноватистой кислотой, заметное даже при добавке KCl до $2 \cdot 10^{-5} M$. Близкое соответствие ($k - k_0$) со значением $k_R [\text{H}^+][\text{Cl}^-]$ указывает, что при малом содержании хлористое серебро дает приблизительно такой же катализической эффект, как и растворимые хлориды. Поэтому добавки AgCl не могли дать английским авторам тот результат, на который они рассчитывали.

В общем, данные нашего нового исследования, вместе с прежними наблюдениями (1, 2), убеждают, что хлор-катион не имеет значения в реакциях хлорирования органических соединений хлорноватистой кислотой в водных растворах даже в отсутствие хлор-иона. С теоретической стороны этот вывод находит объяснение в том, что равновесие в реакции (1) чрезвычайно неблагоприятно для образования хлор-катаиона, или, иными словами, что основные свойства HOCl чрезвычайно слабы (ср. 5). С этим заключением согласуются и термодинамические расчеты возможных равновесий хлор-катаиона с хлорноватистой кислотой (13).

Ивановский государственный
медицинский институт

Поступило
1 XII 1959

Институт органической химии
Академии наук УССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. А. Шилов, Г. В. Купинская, Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, в. 4, 46 (1947). ² Е. А. Шилов, Г. В. Купинская, ДАН, 81, 621 (1951). ³ Е. А. Шилов, Н. П. Каняев, А. П. Отменникова, ЖФХ, 8, 920 (1936). ⁴ F. Soper, G. Smith, J. Chem. Soc., 1926, 1582; G. Israel, J. Martin, F. Soper, J. Chem. Soc., 1950, 1282, 1286; K. Reeve, G. Israel, J. Chem. Soc., 1952, 2327; A. Ellis, F. Soper, J. Chem. Soc., 1954, 1750; D. C raw, J. Chem. Soc., 1954, 2510, 2515. ⁵ D. Derbyshire, W. Waters, J. Chem. Soc., 1951, 73. ⁶ P. de la Mare, E. Hughes, C. Vernon, Research, 3, 192, 242 (1950). ⁷ P. de la Mare, A. Ketley, C. Vernon, J. Chem. Soc., 1954, 1290. ⁸ E. Hughes, C. Ingold, R. Reed, J. Chem. Soc., 1950, 2400. ⁹ C. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 1953, p. 275. ¹⁰ Е. А. Шилов, ДАН, 84, 1001 (1952). ¹¹ Е. А. Шилов, С. Н. Солодушенков, ДАН, 3, 15 (1936); ЖФХ, 19, 405 (1945). ¹² P. de la Mare, J. Hartley, M. Hassan, S. Varga, J. Chem. Soc., 1958, 2756. ¹³ R. Bell, E. Gelles, J. Chem. Soc., 1951, 2734; К. П. Мищенко, И. Е. Флис, ЖПХ, 30, 665 (1957).

Член-корреспондент АН СССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ и М. Р. МУСАЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛПЕНТАДИЕНОВ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ДИМЕРА ПРОПИЛЕНА

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные по получению гексадиенов с конъюгированными связями путем дегидратации оксидатов димера пропилена. Вместе с тем, как показывают наши исследования, предложенный синтез алкадиенов имеет более общий характер и может рассматриваться как универсальный метод получения диенов из олефиновых углеводородов, входящих в состав жидких и газообразных продуктов переработки нефти.

Реакция полимеризации пропилена над твердой фосфорной кислотой имеет широкое промышленное применение в производстве детергентов алкиларилсульфонатного типа. При полимеризации пропилена наряду с получением тримеров и тетрамеров пропилена образуется также значительное количество димера пропилена. Практика эксплуатации промышленных установок полимеризации пропилена показывает, что продукты полимеризации содержат до 20% димера пропилена. Изменяя условия полимеризации, можно направить реакцию в сторону максимального образования димера.

Строение димера пропилена было предметом исследования ряда авторов (1-5), установивших наличие в его составе гексенов различной структуры. Не вдаваясь в детали разногласий между отдельными авторами относительно строения димера, укажем, что по наиболее проверенным исследованиям димер состоит в основном из 2-метилпентена-2, 3-метилпентена-2 и 4-метилпентена-2.

Углеводороды, содержащие двойную связь, легко окисляются при умеренных температурах в жидкой фазе с образованием гидроперекисей (6-10), притом наиболее уязвимым местом окисления являются углеродные атомы находящиеся в α -положении к двойной связи. В случае наличия в α -положении первичного, вторичного и третичного углеродного атомов, как следовало ожидать, окисление происходит селективно в следующей последовательности: третичный $>$ вторичный $>$ первичный.

В присутствии теплой щелочи гидроперекиси быстро разлагаются с выделением кислорода и образованием непредельных спиртов с выходами до 80% (8, 9). Поэтому окисление олефинов в присутствии щелочи дает возможность частично сочетать реакцию образования гидроперекисей с реакцией разложения с получением непредельных спиртов.

При окислении непредельных углеводородов в присутствии щелочны реагентов установлено, что протекают и другие побочные реакции, приводящие к образованию окисей и незначительного количества гликолей, карбонильных соединений и других кислородсодержащих продуктов.

Продукты окисления димеров пропилена, полученные указанным выше способом, нами были впервые применены в качестве исходного материала для синтеза каучукогенов диенового типа.

Экспериментальная часть

Исходным продуктом для получения гексадиенов служил оксидат, полученный окислением димера пропилена кислородом воздуха при температуре 70—80°, давлении 15—20 атм. в присутствии раствора NaHCO_3 и неначильтых количеств катализатора — резината марганца и инициирующего вещества — гидроперекиси кумола. Согласно данным Н. Н. Ворожкова, Б. Д. Кружалова, Л. А. Ивановой и др. (не опубликовано), проводивших окисление димера с целью последующего синтеза гексиловых и гептиловых спиртов, при оптимальном режиме окисления конверсия гексенов составляет около 28—32%.

Оксидат после разложения содержащихся в нем перекисных соединений цепочью имел следующие показатели: d_4^{20} 0,8484; n_D^{20} 1,4280, мол. вес 130; разгонка по Энглеру: нач. кип. 78°, 10% 89°, 20% 98°, 30% 105°, 40% 14°, 50% 125°, 60% 135°, 70% 149°, 80% 171°, 90% 225°, конец кипения 234°.

В соответствии с пределами кипения окисей, непредельных спиртов и гликолей оксидат с помощью ректификации был разделен на фракции окиси гексенов, фракции гексенолов и фракции гликолей (табл. 1).

Таблица 1

Фракция	Пределы кипения, °C	Выход, вес %	d_4^{20}	n_D^{20}	МВ		MR	
					найд.	вычисл.	найд.	вычисл.
Окиси гексенов	80 — 110	35,6	0,7986	1,4180	102	98	30,67	29,35
гексенолы	110 — 180	44,8	0,8539	1,4270	101	98	30,07	30,97
гликоли и другие продукты окисления	180 — 235	18,6	0,9466	1,4460	101	—	—	—
Остаток		2,0						

Фракции, соответствующие окисям и непредельным спиртам, как раздельно, так и вместе были подвергнуты дегидратации над окисью алюминия. При температурах 350—400° и скорости 0,5—2 объема оксидата на объем катализатора в час образуется 80—82% катализата, что соответствует теоретическому выходу диенов из непредельных спиртов и окисей. Результаты отдельных опытов, проведенных при скорости 0,5 л на 1 л катализатора в час, сведены в табл. 2.

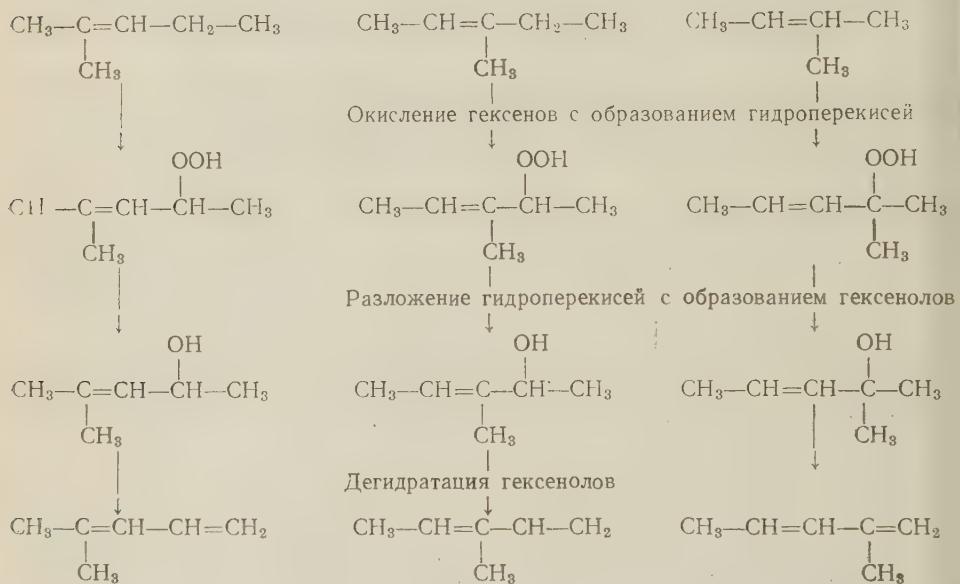
Таблица 2

Исходная фракция, °C	Т-ра дегидратации, °C	Продолж. опыта, час.	Содерж. фракций 60—80° в катализате, вес. %	Константы фракций 60—80°	
				d_4^{20}	n_D^{20}
Окиси гексенов					
80 — 110	340	1	94,2	0,7280	1,4240
	350	1	93,4	0,7284	1,4242
	360	1	93,8	0,7290	1,4244
	400	1	93,8	0,7284	1,4246
	350	2	93,6	0,7294	1,4246
	350	5	91,2	0,7286	1,4238
Гексенолы					
110 — 180	340	1	95,8	0,7316	1,4240
	350	1	95,6	0,7308	1,4238
	380	1	93,8	0,7310	1,4240
	350	5	91,5	0,7390	1,4240
Окиси + гексенолы					
80 — 180	350	1	95,6	0,7304	1,4244
	350	1	93,4	0,7296	1,4248
	350	5	92,3	0,7296	1,4246

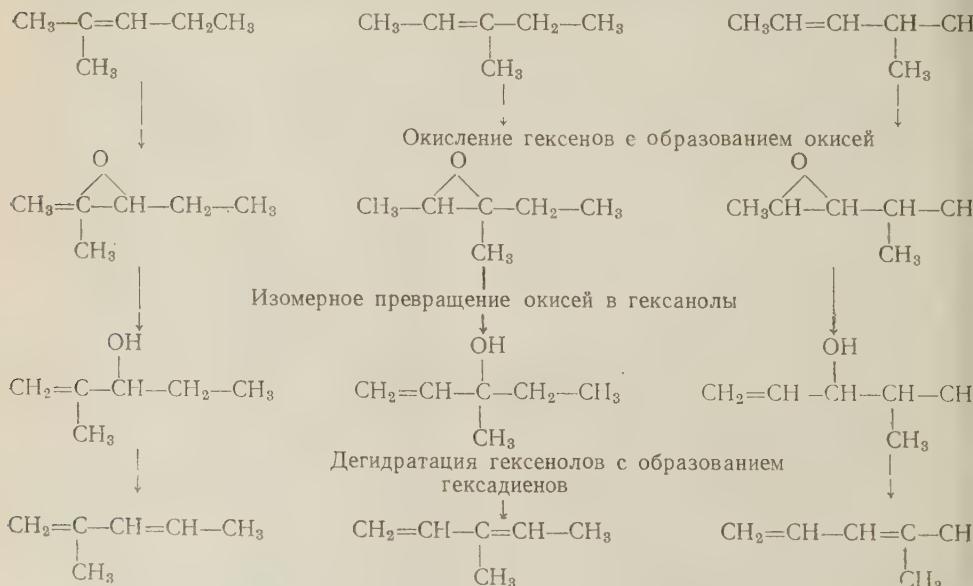
Как видно из данных табл. 2, содержание фракций 60—80° в катализа колеблется в пределах 92—95%. Проведенные анализы показали, что фракции, выкипающие в пределах 60—80°, содержат 70—80% диеновых углеводородов.

Образование диенов из 2-метилпентена-2, 3-метилпентена 3 и 4 метилпентена-2, являющихся основными составными частями димера пропилен через стадии образования как гидроперекисей и непредельных спиртов так и окисей гексенов может быть представлено в виде следующих двух схем:

1. Образование гексадиенов через стадии образования гидроперекисей и непредельных спиртов



2. Образование гексадиенов через стадии образования окисей и непредельных спиртов



Как видно из приведенных схем, последовательное превращение гексена, входящих в состав димера пропилена, как в первом, так и во втором случае приводит к образованию трех метилпентадиенов с конъюгированной связью, а именно: 2-метилпентадиена-1,3, 3-метилпентадиена-1,3 и 4-метилпентадиена-1,3.

Полученный нами катализат был подвергнут в лаборатории Научно-исследовательского института синтетического каучука при любезном содействии Б. А. Долгоплоск эмульсионной сополимеризации с бутадиеном стиролом с получением латекса и каучука нужных технических качеств.

Таким образом, нами разработан новый процесс получения алкадиенов конъюгированными двойными связями из непредельных углеводородов.

Поступило
11 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Анцус, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 599 (1950).
² Л. И. Анцус, А. Д. Петров, ДАН, 70, 425 (1950). ³ А. Д. Петров, Химия моторных топлив, Изд. АН СССР, 1953, стр. 107. ⁴ Л. А. Иванова, В. И. Сагулянц, Тр. Научно-иссл. инст. синт. спиртов, в. 1, 188 (1958). ⁵ Е. Тегес, Brennstoff Chemie, 34, 23/24, 355 (1953); РЖХим, 21, 102 (1954). ⁶ R. Grigee, Pilz, H. Flygare, Ber., 72, № 9, 1799 (1939). ⁷ J. W. Lawrence, Reid Shelton, Ind. Eng. Chem., 42, 1, 137 (1950). ⁸ E. H. Fagmeyer et.al., Chem. Soc., 121 (1942). ⁹ Hock, Ganicke, Ber., 71, 1430 (1938). ¹⁰ G. R. Mell, J. Reid Shelton, Ind. Eng. Chem., 45, 2, 386 (1953).

Ф. М. ПЕРЕЛЬМАН

ИЗОБРАЖЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛЕЙ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 25 XI 1959)

При исследовании систем, образованных тремя или четырьмя компонентами, часто применяются модели, которые позволяют представить более наглядно зависимость между составом и свойствами, чем это может быть выполнено на графике. По мере увеличения числа компонентов (и других факторов равновесия) модели могут оказаться еще полезнее, так как в этом случае для изображения состава служат многомерные пространственные

фигуры. Так, пятикомпонентные системы различного типа изображаются в основном, с помощью трех различных четырехмерных фигур⁽¹⁾: 1) пентатопа — для систем простых, т. образованных пятью металлами, и окислами, или солями с одним общим ионом; 2) тетраэдрического гексаэдроида — для систем взаимных из четырех катионов и двух анионов (и из четырех анионов и двух катионов, т. е. из восьми простых солей); 3) приматического гексаэдроида — для взаимных систем из трех катионов и трех анионов, т. е. из девяти простых солей. Обозначим различные типы пятикомпонентных систем соответственно: 5 || 1; 4 || 2; 3 || 3.

Эти четырехмерные фигуры можно спроектировать на шесть координат

Рис. 1. Оптимальная модель для изображения простых пятикомпонентных систем (типа 5 || 1)

ных плоскостей. Однако анализ показывает, что полученные проекции равнозначны по своей наглядности и практической пригодности. В каждом случае лишь одна из плоских проекций, названная мною оптимальной, позволяет изображать все компоненты в одинаковом масштабе, дает наглядное представление о границах распространения отдельных фаз системы и допускает количественные расчеты.

В зависимости от характера системы и свойств четырехмерной фигуры построение полной диаграммы состояния осуществляется с помощью скольких проекций оптимального типа: для систем 5 || 1 — трех, 4 || 2 — четырех, 3 || 3 — девяти. Можно, однако, спроектировать перечисленные выше фигуры не на плоскость, а на трехмерное пространство. Отнеся их к декартовой системе координат с осями x , y , z , T , можно получить проекции модели на четыре координатные пространства: xyz , xyT , xzT , yzT . Подобные проекциям тех же фигур на плоскости, эти объемные проекции также отличаются друг от друга по степени своей наглядности.

Найдено, что для пентатопа только проекция на координатное пространство xzT является оптимальной (см. рис. 1). Она представляет собою

аэдр, три вершины которого отвечают соответственно трем компонентам системы (E, D и C), а четвертая вершина изображает суммарно остальные за компонента (A и B). Чтобы отразить диаграмму состояния системы $5 \parallel 1$ целиком требуется, следовательно, построить две модели по типу рис. 1.

У тетраэдрического гексаэдра тоже имеется лишь одна проекция — в координатное пространство xzT , допускающая количественные расчеты (см. рис. 2). Это — трехгранная призма, четыре ее вершины D, C, D_1, C_1 (два в верхнем и два в нижнем основании) отвечают четырем простым солям системы; остальные две вершины изображают по две соли суммарно

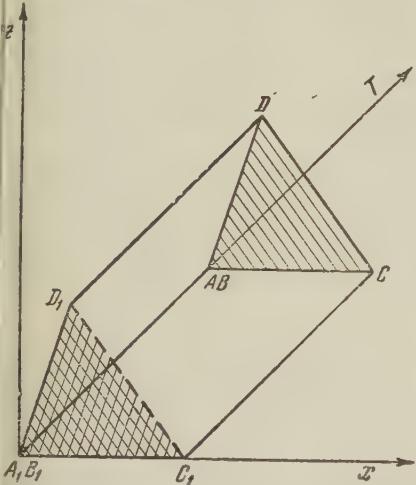


Рис. 2. Оптимальная модель для изображения взаимных систем из пяти компонентов, образующих восемь простых солей (типа $4 \parallel 2$)

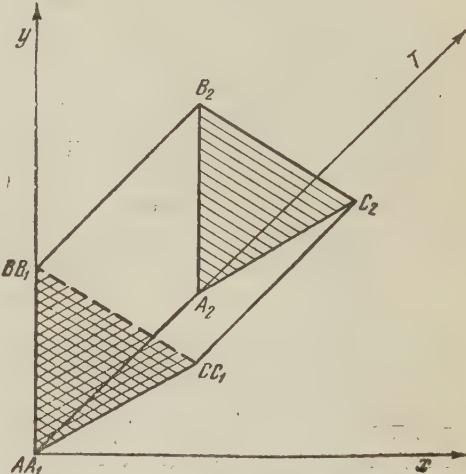


Рис. 3. Оптимальная модель для изображения взаимных систем из пяти компонентов, образующих девять простых солей (типа $3 \parallel 3$)

(AB и A_1B_1). Таким образом, чтобы представить систему $4 \parallel 2$ в целом, необходимо построить две модели по типу рис. 2, так как исходная система образована восемью простыми солями. Наконец, призматический гексаэдр может быть спроектирован наглядно на два координатных пространства: xyT и xzT . В обоих случаях получаются сходные модели. Одна из них изображена на рис. 3.

На трехгранной призме исходные девять простых солей располагаются следующим образом: три соли (A_2, B_2, C_2) в вершинах верхнего основания, остальные шесть — попарно в трех вершинах нижнего основания (AA_1, BB_1 и CC_1). Поэтому для изображения полной диаграммы состояния системы $3 \parallel 3$ нужно располагать тремя моделями типа рис. 3. Модели, указанные на рис. 1, 2 и 3, можно построить на основе данных о составляющих тройных системах, изображенных на гранях тетраэдра или обеих призм. Тем самым будут получены предварительные диаграммы состояния соответствующих пятикомпонентных систем, которые дадут общее ориентировочное представление о пятикомпонентной системе в целом.

Такие модели весьма полезны для прогноза составов с желаемыми свойствами и для указания наиболее перспективных направлений исследования многокомпонентных систем.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

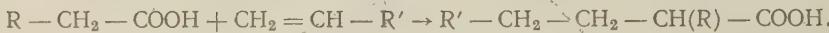
¹ В. П. Радищев, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 22, 33 (1953). ² Ф. М. Пельман, Методы изображения многокомпонентных систем, Системы пятикомпонентные, Изд. АН СССР, 1959.

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, Г. И. НИКИШИН и Ю. Н. ОГИБИН

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ И ИХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ К α -ОЛЕФИНАМ

Ранее было показано, что при температуре 250° и давлении 850—950 атм и этилен вступает в реакцию теломеризации с изомасляной кислотой, в результате чего образуется смесь теломеромологов α , α -диметилкарбоновых кислот (1). В этой реакции могут быть использованы и другие кислоты имеющие С—Н-связь при α -углеродном атоме (2).

В настоящем сообщении мы приводим описание синтеза диалкилуксусных кислот методом свободнорадикального присоединения кислот нормального строения к α -олефинам. Изученные нами реакции пропионовой, масляной, энантовой, каприновой кислот (или их метиловых эфиров) с гексеном-1, октеном-1, деценом-1 и тридеценом-1 протекают по схеме



На примере присоединения изомасляной кислоты к децену было показано, что этот метод может быть применен и для синтеза триалкилуксусных кислот. Реакции проводились под атмосферным давлением, в интервале температур 135—180°, инициатором служила перекись трет.-бутила. В табл. 1 приведены условия опытов, количества и молярные соотношения компонентов реакции и перекиси, строение и выходы продуктов присоединения (аддуктов 1 : 1). Свойства полученных продуктов — кислот и эфиров — приведены в табл. 2. Опыты I—VII и IX проводились в стандартных условиях: к исходной кислоте (или ее метиловому эфиру), помещенной в колбу по каплям в течение 5—7,5 час. прибавлялись олефин и перекись. Кислоты брались в 5—8-кратном избытке по отношению к олефину. В опыте VII перекись добавлялась порциями. Как видно из приведенных данных, почти во всех случаях аддукты 1 : 1 образуются с достаточно высокими выходами (36—69%). Низкий выход диметилгексилуксусной кислоты (опыт III) объясняется недостаточно высокой температурой реакции. Метиловые эфиры кислот (опыты VI и IX) образуют аддукты 1 : 1 с выходами несколько меньшими, чем кислоты (опыты IV и V). Существенное влияние на выход продуктов присоединения оказывает количество перекиси. В двух опытах (VI и VII), проводившихся в одинаковых условиях, при молярном соотношении метиловый эфир энантовой кислоты : октен-1: перекись 7,7 : 1 : 0,26 и 7,7 : 1 : 0,1, выход метилового эфира амилоктилуксусной кислоты в первом случае 56,5%, во втором 40%. Замена непрерывной подачи перекиси в зоне реакции порционной подачей также приводит к снижению выхода аддукта 1 : 1 с 56,5% (опыт VI) до 42,4% (опыт VIII). Во всех опытах помимо аддуктов 1 : 1 образуются более высокомолекулярные продукты.

При использовании в качестве инициатора перекиси трет.-бутила свободнорадикальные реакции обычно проводят при температурах не ниже 120°. В вышеописанных опытах такие температуры были достигнуты за счет достаточно высокой температуры кипения исходных кислот или эфиров. Реакции присоединения метиловых эфиров пропионовой, масляной и изомасляной кислот (имеющих недостаточно высокую температуру кипения) к α -олефинам могли быть осуществлены только в автоклаве. В табл. 1 приведены условия автоклавных опытов (№№ X—XIV), в табл. 2 свойства полученных аддуктов 1 : 1, выходы которых составили 17—31%. В этих опытах перекись вводилась тремя порциями в раствор олефина в эфире кислоты. Сделанные нами попытки осуществить реакцию присоединени

Таблица 1

№ № отытков	Продукт реакции	Компонент реакции		Количество взятых в реакцию				Темпера- тура, °С	Время, час	Выход на олефин, %			
		кислота или эфир A	олефин B	А		Б							
				г	моль	г	моль						
Опыты при атмосферном давлении													
I	$\mu\text{-C}_1\text{3H}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Тридцепен	92,5	1,25	45,5	0,25	6,0	0,044	136—140	6,5		
II	$\mu\text{-C}_1\text{0H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	Депен	214	2,4	44,5	0,347	12,0	0,082	142—144	5,0		
III	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	Гексен	214	2,4	26,5	0,315	12,0	0,082	120—130	5,0		
IV	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$	$\mu\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	Гексен	214	2,4	26,5	0,345	12,0	0,082	136—150	5,5		
V	$\mu\text{-C}_8\text{H}_1\text{7CH}(\text{C}_5\text{H}_11)\text{COOH}$	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3COOC}_2\text{H}_5$	Октен	342	2,4	35,0	0,342	12,0	0,082	167—180	5,7		
VI	$\mu\text{-C}_8\text{H}_1\text{7CH}(\text{C}_5\text{H}_11)\text{COOCH}_3$	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3COOC}_2\text{H}_3$	Октен	174	1,2	17,5	0,156	6,0	0,041	150—152	5,0		
VII	$\mu\text{-C}_8\text{H}_1\text{7CH}(\text{C}_5\text{H}_11)\text{COOCH}_3$	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3COOC}_2\text{H}_3$	Октен	174	1,2	17,5	0,156	3,0	0,02	156—165	5,0		
VIII	$\mu\text{-C}_8\text{H}_1\text{7CH}(\text{C}_5\text{H}_11)\text{COOCH}_3$	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3COOC}_2\text{H}_3$	Октен	174	1,2	17,5	0,156	7,0	0,048	140—150	7,5		
IX	$(\mu\text{-C}_8\text{H}_1\text{7})_2\text{CHCOOCH}_3$	$\mu\text{-C}_9\text{H}_1\text{9COOCH}_3$	Октен	447	2,4	35	0,342	12,0	0,082	143—149	6		
Опыты в автоклаве													
X	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	Гексен	430	1,48	18,4	0,248	7,5	0,052	160—165	9,5		
XI	$\mu\text{-C}_1\text{0H}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	Депен	130	1,48	20,7	0,148	7,2	0,049	160—170	22		
XII	$\mu\text{-C}_1\text{0H}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$	Депен	130	1,28	18	0,128	6,3	0,043	160—170	24		
XIII	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOCH}_3$	$\mu\text{-C}_8\text{H}_7\text{COOCH}_3$	Гексен	153	1,5	43	0,45	7,5	0,052	155—160	23		
XIV	$\mu\text{-C}_6\text{H}_1\text{3CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOCH}_3$	$\mu\text{-C}_8\text{H}_7\text{COOCH}_3$	Гексен	160	1,57	43	0,45	7,5	0,052	148—150	9		
											17,7		

Таблица 2

№ п.п.	Продукты присоединения	Мол. вес		Т. кип., °С/ММ	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл. амида кислоты, °С				
		найд.*	вес.				найд.		найд.						
							найд.	вес.	найд.	вес.					
1*	$\text{H-C}_{13}\text{H}_{21}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	258,5	256,42	173—174/3***					74,92	12,61	74,94	12,58			
2*	$\text{H-C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	229,5	228,37	142—144/3***					49,82	50,47		94—95			
3*	$\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	171,9	172,26	102—103/3,5	0,9022	1,4350	49,99	50,17				102—103			
4	$\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$	174,9	172,26	107—108/4	0,8481	1,4344	49,99	50,17							
5*	$\text{H-C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{COOH}$	244,8	242,4	170—171/4	0,8845	1,4457	73,03	73,41	73,93	12,21	74,32	12,48			
6	$\text{H-C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{COOCH}_3$	258,2	256,42	94,5—95/1	0,8642	1,4370	77,73	78,18	74,93	12,20	74,94	12,58			
7*	$(\text{H-C}_8\text{H}_{17})_2\text{CHCOOCH}_3$	294,6	298,5	150—151/4	0,8619	1,4422	91,67	92,42	76,95	12,71	76,45	12,83			
8	$\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	174,0	172,26	60—62/5	0,8703	1,4210	50,49	50,29							
9*	$\text{H-C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	229,1	228,38	86,5—90/1	0,8661	1,4332	68,56	68,88				75,5—76			
10	$\text{H-C}_{10}\text{H}_{21}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3$	243,2	243,41	97—98/3	0,8708	1,4378	73,40	73,40							
11*	$\text{H-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOCH}_3$	186,4	186,3	68—72/6	0,8660	1,4248	54,98	54,94				100—101			

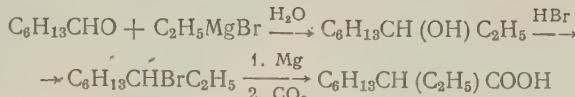
* Литературные данные: 1) т. кип. 172—173° (2,5 ММ), т. пл. 24° (3); 2) т. кип. 184° (12 ММ), т. пл. 27°, т. пл. амида 95—96° (4); 3) т. пл. амида 103° (6); 5) т. кип. 161—164 (2—3 ММ) (6); 7) т. пл. амида 122,5—123,5 (7); 9) т. пл. амида 77° (8); 11) т. пл. амида приведена в настоящей статье.

** Молекулярные веса рассчитаны по числам омыления инейтрализации.

*** Т. пл. 37—38°.

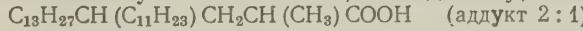
**** Т. пл. 26—27°.

тилацетата к децену-1 окончились безрезультатно. Опыты проводились в различном соотношении децен-1 : метилацетат : перекись, в интервале температур 160—240°. Следовательно, присоединяться к олефинам могут лишь те кислоты (и их эфиры), которые имеют CH_2 - и CH -группы. Однако в наличии нескольких метиленовых групп в молекуле кислоты можно было ожидать, что присоединение ее к олефину будет осуществляться не только за счет α -С—Н-связей. Для выяснения этого продукт присоединения метилбутиратом к гексену-1 омыляли в кислоту с т. кип. 93—95° (5 мм), n_D^{20} 1,4336, а кислота превращена в амид с т. пл. 100,5—101° С. тречным синтезом

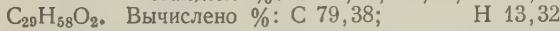


была получена этилгексилуксусная кислота с т. кип. 126—128° (5 мм), 0,8957; n_D^{20} 1,4332. Ее амид имел т. пл. 100—101° и проба смешения с амидом аддукта не показала депрессии. Если бы метилбутират присоединился к гексену β -углеродным атомом, то образовалась бы 3-метилнонановая кислота. Амид 3-метилнонановой кислоты, полученной нами из 2-бромтана малоновым синтезом, имел т. пл. 79°, что соответствует т. пл. амида, введенной в литературе (8). Таким образом свободные радикалы, возни- ющие при распаде перекиси, отрывают атом водорода только от углеродного атома кислоты, что приводит к образованию радикала $-\text{CH} - \text{COOH}$, который и присоединяется к олефину. Реакция про- текает по цепному механизму. Опыты I—VII и IX проводились в оди- ковых условиях. Мы ограничимся описанием одного из них.

Опыт V. К 240 г энантовой кислоты, нагретой до 180° при энергич- м перемешивании в течение 5 час. 40 мин., по каплям добавили смесь г энантовой кислоты, 35 г октена-1 и 12 г перекиси, после чего реакци- ющую смесь нагревали еще час. За счет образования низкокипящих про- дуктов распада перекиси температура смеси к концу опыта понизилась до 167°. При перегонке получили 7,6 г низкокипящих продуктов, 280 г энантовой кислоты, 49 г амилоктилуксусной кислоты (выход 65%) и 19,5 г высококипящего остатка. В опыте I из пропионовой кислоты и тридицена-1 получили метилтридецилуксусную кислоту, а при перегонке высококипящего остатка выделили кислоту с т. пл. 51—53°, по-видимому, имеющую строение:



Найдено %: С 79,60; 79,64; Н 13,04; 13,32



Опыте VIII 174 г эфира кислоты, 13,5 г октена-1 и 2 г перекиси нагрева- ются в колбе при 150° 1 час; затем в нее пятью равными порциями через равные промежутки времени добавили оставшую перекись и олефин.

Опыты X—XIV проводились в стальном неподвижном автоклаве емко- юю 200 мл, куда загружались эфир кислоты и олефин, перекись трет.-бу- ла прибавлялась тремя равными порциями: $\frac{1}{3}$ в начале опыта и $\frac{2}{3}$ приблизительно через равные отрезки времени (~ 8 час. в XI—XIII, 3 час. в опытах X и XIV). В опытах XI—XIII перекись трижды вводи- ются в холодный автоклав, в X и XIV $\frac{1}{3}$ перекиси вводилась в холодный ав- токлав, а $\frac{2}{3}$ в растворе эфира впрыскивались в автоклав при температу- ре реакции.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 D. D. Coffman, J. R. Roland, J. Am. Chem. Soc., 72, 3392 (1950).
- 2 R. Roland, J. Нагтоп, Пат. США 2433015; Chem. Abstr., 42, 2268 (1948).
- 3 W. M. Stanley, M. S. Jay, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 51, 1261 (1929).
- 4 A. Haller, E. Bauer, C. R., 149, 7 (1909).
- 5 N. P. Buiu-Hoi, P. Cangian, C. trav. Chem., 65, 246 (1946).
- 6 C. M. Greer, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., 52, 2540 (1930).
- 7 O. Вгиппег, G. Wiedmann, Monatsheft, 66, 438 (1935).
- 8 A. Levene, J. A. Mikeska, J. Biol. Chem., 84, 571 (1929).

В. Е. ПЛЮЩЕВ

ОБ ОБРАТИМОСТИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕТА-СПОДУМЕНА С СУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 7 XII 1959)

В процессе изучения взаимодействия сподумена с сульфатами щелочноземельных металлов (Me_2SO_4) было установлено (1), что ярко выраженная способность β -модификации этого минерала вступать при высоких температурах в реакцию с различными солями обычно не характеризуется тенденцией к распаду минерала на ряд фаз с образованием растворимых алюминатов и силикатов. В итоге взаимодействия β -сподумена с Me_2SO_4 , протекающего в самых различных условиях опыта как твердофазный процесс, возникает лишь один новый нерастворимый в воде минеральное образование; наряду с ним получается Li_2SO_4 с примесью, главным образом, Na_2SO_4 за счет содержания его в сподумене изоморфного натрия. Именно это обстоятельство и делает β -сподумен удобным исходным веществом для экспериментальной минералогии. Так, спекая β -сподумен с K_2SO_4 , Rb_2SO_4 и Cs_2SO_4 , мы синтезировали соответственно лейцит, рубидиевый алюмосиликат и поллюцит (1) состава $\text{Me}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. В настоящее время осуществлена полная идентификация этих синтетических алюмосиликатов (2-5). Только в случае взаимодействия β -сподумена с Na_2SO_4 наблюдалось разрушение минерала, остеекловывая массы и, в конечном итоге, прекращение реакции.

Образование синтетических алюмосиликатов имеет место (1) и при взаимодействии α -сподумена с Me_2SO_4 , однако, оно совершается через промежуточную стадию $\alpha \rightarrow \beta$ перехода сподумена, который требует повышенного притока тепла (6).

При синтезе алюмосиликатов щелочных металлов из β -сподумена осталась достаточной, по данным рентгеновского исследования (1, 3-5), температура 900-950°, и лишь для полного завершения реакции (получение вполне однородных продуктов) было признано целесообразным проводить спекание при 1000-1050°.

Из практики сульфатного метода переработки сподумена, основанной на спекании этого минерала с K_2SO_4 при 1050-1100°, также хорошо известно о влиянии температуры на степень извлечения лития в сульфат, т. е. в данном случае на полноту перехода β -сподумена в лейцит. Не меньшее значение имеет и расход K_2SO_4 на стадии спекания. Хотя при его определении содержание Li_2O в сподуменовых концентратах обычно учитывается, однако, эта оценка носит эмпирический характер. Так как количественные представления о степени попутного извлечения натрия из сподумена отсутствуют, то технологические расчеты, в сущности, не связаны с основной реакцией, определяющей механизм взаимодействия минерала с K_2SO_4 . В многих случаях при работе на стандартном сырье при составлении шихты просто используется весовое соотношение между компонентами, равное 1:1 или близкое к этому.

Для дальнейшего изучения реакции взаимодействия сподумена с K_2SO_4 представляла интерес оценка расхода реагента как в связи с извлечением главного (литий), так и побочного (натрий) элемента. В самом деле, в

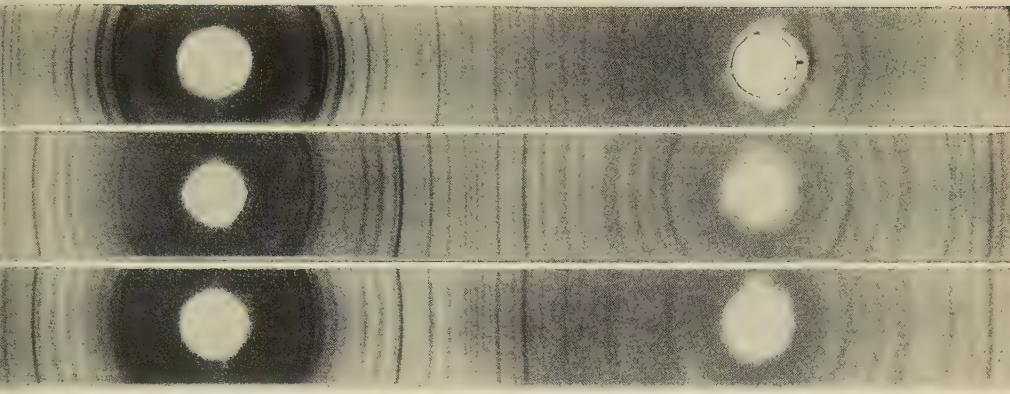


Рис. 1. Дифрактограммы: *а* — исходный β -лейцит; *б* — β -сподумен (эталон); *в* — синтетический β -сподумен

К статье В. С. Бабкина и Л. С. Козаченко, стр. 591.



Рис. 1. Ударная волна впереди фронта турбулентного пламени в шероховатой трубе

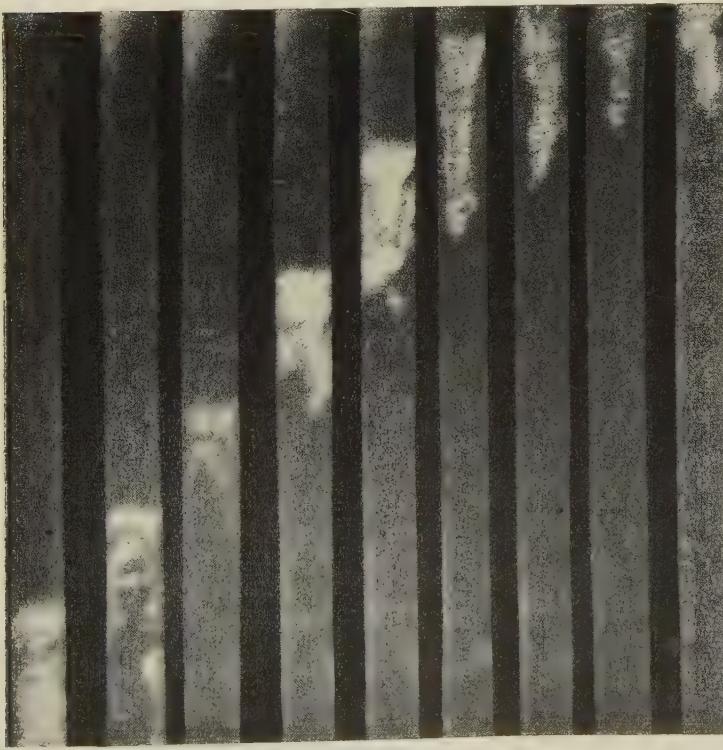
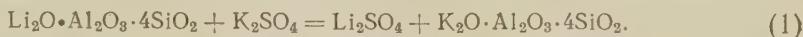
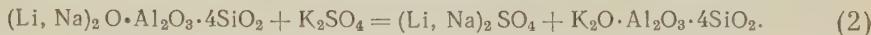


Рис. 2. Образование механизма горения с воспламенением у стенок трубы в смеси 25% H_2 + 21,5% O_2 + 53,5% N_2

ы сподумен являлся чисто литиевым минералом, то реакцию спекания с K_2SO_4 можно было представить в следующем виде:



В действительности сподумен содержит переменное количество натрия и поэтому основная реакция, определяющая механизм взаимодействия минерала с K_2SO_4 , должна быть представлена в общем виде уравнением:



Чтобы проследить характер извлечения из сподумена лития и натрия, были выполнены опыты при различных соотношениях компонентов реакции и в широком диапазоне температур. Исходным материалом служил β -сподумен с содержанием 5,44% Li_2O и 3,20% Na_2O (1). Методика работы в части приготовления шихты, ее спекания, водной обработки спеков и анализа растворов была аналогична описанной ранее (2). Продолжительность спекания во всех случаях равнялась трем часам. Результаты, полученные при анализе растворов со стадии водной обработки спеков, представлены в табл. 1. В ней расход K_2SO_4 на реакцию спекания, составлявший 20, 40, 60, 80 и 100% к весу β -сподумена, выражен в процентах от теоретически необходимого по реакции (1) в сопоставлении с расходом по реакции (2). Расчетные данные для реакции (2) показаны в скобках.

Таблица 1

Данные по взаимодействию β -сподумена с сульфатом калия

Т-ра взаимо- действия, °C	Расход K_2SO_4 на реакцию (1) или (2) (в процентах от теории)									
	62,5 (50)		125 (100)		187,5 (150)		250 (200)		312,5 (250)	
	перешло в раствор (в процентах от исходного в минерале)									
	Li_2O	Na_2O	Li_2O	Na_2O	Li_2O	Na_2O	Li_2O	Na_2O	Li_2O	Na_2O
700	—	—	—	—	следы	следы	1,68	2,84	2,74	4,69
800	следы	—	3,02	следы	4,82	4,38	6,74	7,83	8,19	9,83
900	6,15	следы	22,16	12,02	42,18	20,93	58,16	30,56	69,11	38,12
950	8,02	2,50	30,24	16,52	48,23	27,54	65,02	39,06	77,90	46,96
1000	9,42	6,94	36,51	23,90	59,12	40,04	77,30	50,34	89,11	61,07
1050	11,87	10,08	38,56	26,49	63,10	43,48	79,48	55,03	95,20	65,25
1100	14,04	11,15	49,13	32,62	78,40	45,94	88,05	59,36	96,24	70,33

Как видно из табл. 1, по мере перехода в растворимую фазу лития осуществляется переход в нее и натрия, который резко возрастает, начиная с 900°, когда в результате взаимодействия β -сподумена с K_2SO_4 в продуктах реакции наблюдается образование лейциита (1, 2). Однако относительное количество извлекаемого в растворимую фазу натрия постепенно отстает от количества извлекаемого из сподумена лития. При расходе K_2SO_4 в количестве 250% по отношению к необходимому по реакции (2) осуществляется практически полное извлечение из сподумена лития при одновременном значительном, но неполном извлечении натрия. Часть последнего удерживается образующимся при спекании лейциитом. Таким образом, основная часть расходуемого K_2SO_4 используется на полное извлечение лития и определенное количество теряется при попутном извлечении натрия, предотвратить которое не представляется возможным.

Характер влияния избытков K_2SO_4 на степень извлечения лития наводит на мысль об обратимости реакции между β -сподуменом и K_2SO_4 при высоких температурах. Наиболее простым путем проверки данного предположения представлялась попытка осуществить обратный синтез β -сподумена из лейциита. С этой целью было выполнено спекание сбразца природного лейциита ($K_2O = 20,73$; $Na_2O = 0,37$; $Al_2O_3 = 23,38$; $SiO_2 = 55,46$ вес. %) с сульфатом лития при соотношении 1 : 1 и 1 : 2 по весу (что составляло соответственно 340 и 680%) при температурах 800, 900 и 1000° в течение двух и трех часов. Методика работы была совершенно аналогична приме-

ненной при синтезе лейциита (1, 2). После отмычки всех растворимых солей остатки спеков были подвергнуты рентгенофазовому анализу. Во всех остатках было обнаружено присутствие β -сподумена, причем остатки, полученные в результате опытов, проведенных при 900 и 1000°, были однозначными, т. е. представляли собой β -сподумен; лейцит в них отсутствовал.

Один из остатков, полученный при 1000° и соотношении компонентов реакции, равном 1 : 1, был изучен подробнее. Силикатным анализом найдено (вес. %): 7,97 Li_2O ; 27,38 Al_2O_3 ; 64,63 SiO_2 . Рассчитано для $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ (вес. %): 8,04 Li_2O ; 27,40 Al_2O_3 ; 64,56 SiO_2 . Средний показатель преломления $n = 1,519 \pm 0,003$; полиморфизм, свойственный лейкоциту, отсутствовал. Межплоскостные расстояния и интенсивности, найденные по порошковой методике, были в хорошем соответствии с данными, полученными в последнее время для β -сподумена (7). На рис. 1 представлены дебаеграммы исходного лейциита, β -сподумена, полученного из природного α -сподумена прокаливанием его при 1100° в течение 6 час. и синтетического β -сподумена, полученного из лейциита. Таким образом, факт синтеза β -сподумена из лейциита при действии на последний Li_2SO_4 является установленным; это служит доказательством обратимости основной реакции сульфатного способа переработки сподумена. Эта реакция, очевидно, может быть охарактеризована следующим уравнением:



Заметим, что аналогичный путь синтеза β -сподумена исходя из поллюциита $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и Li_2SO_4 не достигает цели, что говорит о высокой прочности связей в соединении $\text{Cs}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Плющев, ДАН, **124**, 642 (1959). ² В. Е. Плющев, ЖПХ, **32**, 1413 (1959). ³ В. Е. Плющев, Ю. П. Симанов, И. В. Шахно, ЖНХ, **3**, 2133 (1958).
- ⁴ В. Е. Плющев, Зап. Всесоюзн. мин. общ., **88**, 152 (1959). ⁵ В. Е. Плющев, Научн. докл. Вышш. шк., сер. хим. и хим. технол., № 2, 284 (1959). ⁶ Г. Г. Уразов, В. Е. Плющев, И. В. Шахно, ДАН, **113**, 361 (1957). ⁷ В. Е. Плющев, Ю. П. Симанов, И. В. Шахно, ДАН, **125**, 334 (1959).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, М. В. КУРАШЕВ, Я. М. ПАУШКИН и
И. Ф. ГАВРИЛЕНКО

**ЖИДКОФАЗНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ
НА АЛЮМОСИЛИКАТЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
(+20, +50, +80°)**

Для алкилирования ароматических углеводородов олефинами применяется ряд катализаторов, среди которых наибольшее распространение получили:

1. Кислоты — фтористый водород, серная кислота, фосфорная кислота, единение фтористого бора как гидрат фтористого бора, молекулярное единение фтористого бора с фосфорной кислотой. 2. Галогениды металлов — хлористый алюминий, хлористый цинк и другие. 3. Синтетические природные алюмосиликаты.

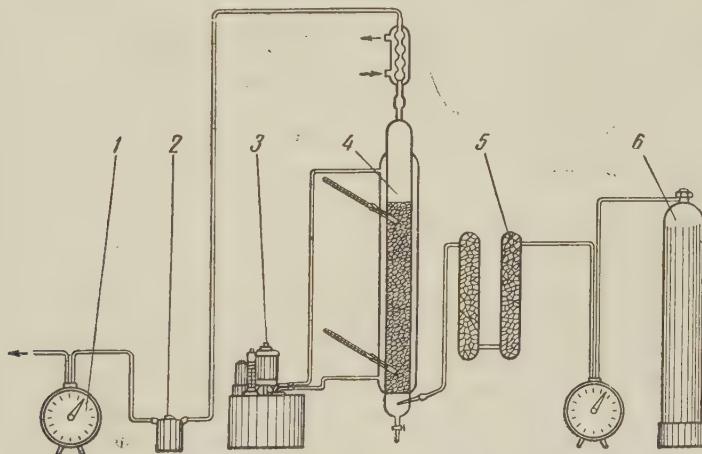


Рис. 1. Установка алкилирования периодического действия: 1 — газовые часы; 2 — промежуточная емкость; 3 — ультратермостат; 4 — реактор; 5 — осушители; 6 — баллон с пропиленом

Алкилирование ароматических углеводородов олефинами в присутствии ислотных катализаторов проводится при невысоких температурах 0—50°, с фосфорной кислотой на носителях при 180—200° и 15—20 атм. $AlCl_3$ при +50÷+80°.

Как известно из литературы (1-4), алкилирование на природных и синтетических алюмосиликатах проходит при следующих условиях. Гидросиликаты: 250—400° и 25—40 атм.; кремнезем + глинозем: 400° и 100 атм., 30° и 5 атм., 350° и 35 атм.; синтетический алюмосиликат: 350—380° и 0 атм.

В последнее время (5) изучена кинетика реакции алкилирования бензола пропиленом на алюмосиликате при 325° и атмосферном давлении в паровой фазе. Таким образом, особенностью алкилирования на алюмосиликатах является использование сравнительно высокой температуры и в большинстве случаев давления.

В данной работе авторами впервые было показано, что алкилирование ароматических углеводородов олефинами возможно в жидкой фазе при высоких температурах +20, 50 и 70° со скоростями, обычными для кипящего катализа.

Опыты по алкилированию на промышленном алюмосиликате велись в вертикальном реакторе (рис. 1) диаметром 34 мм, заполненном слоем гранул катализатора высотой 68 см, объем катализатора составлял 450 см³, вес 300 г. Индекс активности катализатора 34, удельная поверхность БЭТ 305 м²/г и объем пор 0,501 см³/г. Пропилен пропускался в нижнюю часть колонки в загрузку 230 г бензола. Для алкилирования использовалась пропан-пропиленовая фракция, содержащая 83% пропилена и 17% пропана. Алкилирование с жидкими кислотными катализаторами велись в трехгорной колбе с мешалкой по методике, описанной в предыдущих наших работах (6). Продукты алкилирования обрабатывались обычным методом и разгонялись на фракции, соответствующие температурам кипения моно-, ди-, три- и тетраизопропилбензолов.

Таблица 1

Состав смеси алкилбензолов (в мол. процентах), полученных алкилированием бензола пропиленом с различными катализаторами ($C_6H_6 : C_3H_6 = 1 : 1$ при 50°)

	Равновесный состав $AlCl_3$ (%)	Алюмосиликат*	$AlCl_2 \cdot HSO_4$ **	$H_3PO_4 \cdot BF_3$ **
Моноизопропилбензол	70,0	53,2	57,5	83,5
Дизопропилбензол	24,0	36,7	24,0	10,5
Триизопропилбензол	4,6	7,8	10,2	4,9
Тетраизопропилбензол	1,5	2,3	8,3	1,1
Содержание бензола в сырье алкилате (до ректификации)	34	49	36,4	14,8

* Объемная скорость 35 час⁻¹.

** Объемная скорость 10—20 час⁻¹.

На алюмосиликате моноизопропилбензол и дизопропилбензол получаются почти в равных количествах, наряду с заметным выходом три- и тетраизопропилбензолов. Для сравнения в табл. 1 приводятся результаты алкилирования бензола пропиленом с катализаторами $AlCl_3$, $AlCl_2 \cdot HSO_4$, $H_3PO_4 \cdot BF_3$. Хотя состав продуктов реакции на алюмосиликате и отличается от других катализаторов в сторону образования большого количества ди- и полизопропилбензолов, но скорость реакции алкилирования такого же или большего порядка.

На алюмосиликате выход алкилбензолов высокий; при этом образуются примерно в равных количествах моно- и дизопропилбензолы (см. табл. 2).

Таблица 2

Выход алкилбензолов (в процентах от теоретического) при алкилировании бензола пропиленом с различными катализаторами ($C_6H_6 : C_3H_6 = 1 : 1$ при 50°)

Алкилбензолы	Алюмосиликат	$H_3PO_4 \cdot BF_3$	$AlCl_2 \cdot HSO_4$	$AlCl_3$
Моноизопропилбензол	29,3	67	31	46—57
Дизопропилбензол	26,6			
Триизопропилбензол	6,7	22	46	26
Тетраизопропилбензол	3,4			

В табл. 3 приводятся результаты опытов алкилирования бензола пропиленом на алюмосиликате при 20, 50° и 70—80°. Выходmonoизопропилбензола с повышением температуры увеличивается, а дизопропилбензола снижается.

Таблица 3

Состав алкилбензолов (в вес. процентах), полученных при алкилировании бензола пропиленом при различных температурах на алюмосиликате (объемная скорость 35 час⁻¹)

Алкилбензолы	При 20°	При 50°	При 70—80°
Моноизопропилбензол	33	44	54
Дизопропилбензол	49	41	25
Триизопропилбензол	10	11	16
Тетраизопропилбензол	8	4	5

Конверсия пропилена 60%.

В табл. 4 дана физико-химическая характеристика алкилбензолов, полученных алкилированием на алюмосиликате. По своим физико-химическим характеристикам алкилбензолы отвечают литературным данным и не держат примеси полимеров.

Таблица 4

Характеристика физико-химических свойств алкилбензолов, полученных при алкилировании на алюмосиликате при +20÷+50°

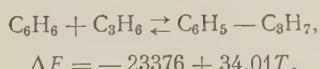
Характеристика	Изопропилбензолы *		
	МОНО-	ДИ-	ТРИ-
Т. кип., ° С	154 (152,5)	206—216** (206)	220—240*** (239)
d_4^{20}	0,862 (0,862)	0,8604 (0,8608)	0,8619
n_D^{20}	1,4905 (1,4913)	1,4899 (1,4898)	1,4922
Мол. вес	120 (120)	162	202
Бромное число	0	0	0

* В скобках даны константы по литературным данным.

** Основная часть выкипает при 204°.

*** Основная часть выкипает при 239°.

Возможность алкилирования бензола пропиленом при невысоких температурах с большой степенью превращения очевидна, если рассмотреть свободную энергию образования изопропилбензола при атмосферном давлении по реакции:



Величина ΔF имеет большое отрицательное значение при невысоких температурах.

Алюмосиликат является кислотным катализатором, в присутствии которого протекают ряд реакций, по-видимому, по карбонийионному механизму как при низких, так и при высоких температурах. К низкотемпературным реакциям следует отнести полимеризацию олефинов. Так, изобутилена

тилен полимеризуется на природных алюмосиликатах в широком диапазоне температур, начиная с -80° .

Известно, что в ряде случаев реакции полимеризации и алкилирования протекают с аналогичными катализаторами и в близких условиях. К этому типу реакций следует отнести низкотемпературное алкилирование бензола пропиленом на алюмосиликатных катализаторах.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Sachanep, A. O'Kelly, Ind. Eng. Chem., 33, 1540 (1941). ² Ю. Г. Медалиев, Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, Баку, 1945. ³ А. И. Даладугин, Ю. Л. Хмельницкий, А. В. Гусева, Нефтехоз., 3—4, 44 (1946). ⁴ К. П. Лавровский, А. А. Михновская, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 1589. ⁵ Г. М. Панченков, И. М. Колесников, Изв. высш. уч. зав., Нефть и газ, № 9 (1959). ⁶ Я. М. Паушкин, М. В. Куршев, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 8, 1006. ⁷ М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шандорова, Г. В. Прокофьева, Алкилирование бензола олефинами, М., 1957.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. БАБКИН и Л. С. КОЗАЧЕНКО

**МЕХАНИЗМ ПРЕДЕТОНАЦИОННОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ
ПЛАМЕНИ В ШЕРОХОВАТЫХ ТРУБАХ**

(Представлено академиком С. А. Христиановичем 27 XI 1959)

Вопросу возникновения детонации в шероховатых трубах посвящены многочисленные работы (1-5). В этих работах выясняются вопросы о причинах ускорения пламени, конкретного механизма ускорения и влияния различных факторов (степень шероховатости, состав смеси, начальное давление) на возникновение детонации.

Цель данной работы — изучение механизма горения и выяснение структуры ускоряющихся пламен в предетонационном периоде в условиях шероховатых труб, в которых осуществляется механизм распространения детонации адиабатическим воспламенением газа от сжатия в детонационной волне.

В наших опытах применялась полузакрытая труба длиною 900 мм с гидравлическим сопротивлением $\lambda = 0,08$. Шероховатость создавалась наклейкой на две противоположные стороны квадратного канала 20×20 мм латунной стружки со средним размером $2 \times 1,5 \times 0,5$ мм. Две другие стороны канала представляли гладкие поверхности оптических стекол, через которые проводилось полутеневое покадровое фотографирование на движущуюся пленку в виде относительного разреза распространяющихся пламен и ударных волн. Подача горючей смеси ($\text{H}_2 +$ воздух нормальный и обогащенный кислородом до 28,7 %), а также ее воспламенение слабой электрической скрой осуществлялись у закрытого конца трубы.

В результате опытов получена картина развития горения в предетонационном периоде и выяснена возможность выделения в этом процессе трех последовательных стадий.

Первая стадия — кратковременное распространение ламинарного пламени после воспламенения смеси. Во второй стадии горение происходит в турбулентном потоке, фронт пламени сильно искривлен и несколько вытянут вперед. Источником воспламенения смеси в этом случае являются максимально выступающие вперед очаги пламени. На этих стадиях пламена аналогичны пламенам в гладких трубах; фотографии последних можно найти во многих работах, например (6,7). По достижении ударной волной рис. 1, см. вклейку к стр. 584), образующейся впереди ускоряющегося турбулентного пламени, определенной интенсивности наступает третья стадия предетонационного горения. На этой стадии горение осуществляется в виде комплекса ударной волны с турбулентным пламенем. Воспламенение смеси происходит уже у шероховатых стенок, вблизи фронта волны. От стенок пламя распространяется к центру трубы, образуя конусообразную переднюю поверхность, за которой располагается турбулентная зона горения в виде горящего жгута *.

На рис. 2 (см. вклейку к стр. 584) представлены 9 кадров распространения горения при переходе из второй стадии в третью. На первых 4 кадрах

* Аналогичный механизм горения был рассмотрен для случая детонации в шероховатых трубах Я. Б. Зельдовичем (8) и для гладких труб М. А. Ривином (9).

слева можно видеть распространение турбулентного пламени с некоторой полусферической поверхностью следом за ударной волной. Пятый и последующие кадры фиксируют горение на третьей стадии в виде комплекса воспламенением у шероховатых стенок.

Дальнейшее развитие комплекса характеризуется нарастанием его скорости и увеличением длины горящего жгута, достигающего в отдельных случаях 5 и более диаметров трубы.

Горение скатого газа происходит в условиях турбулентного пограничного слоя и системы отраженных от шероховатости волн. В этих условиях

Таблица 1

Смесь			$D, \frac{м}{сек}$	Смесь			$D, \frac{м}{сек}$
$H_2, \%$	$O_2, \%$	$N_2, \%$		$H_2, \%$	$O_2, \%$	$N_2, \%$	
21,75	22,45	55,8	890	40	17,2	42,8	1065
22,7	22,2	55,1	925	44,25	16	39,75	1066
24,25	21,73	54,02	930	45,85	15,53	38,62	1090
25	21,5	53,5	935	50,6	14,18	35,22	1152
30,8	19,88	49,32	990	54,15	13,15	32,7	1380

длинный жгут комплекса является неустойчивым и совершает сильное вращательное и колебательное движение, приводящее при продолжительном существовании комплекса к распаду жгута на части и сокращению длины комплекса до 1,5—2 диаметров трубы. Ускорение и развитие комплекса завершается возникновением на фронте ударной волны детонации. Смесь заключенная в комплексе, постепенно догорает за ее фронтом.

Были измерены скорости ударной волны, при которой образуется комплекс в смесях различного состава. Данные измерений приведены в табл. 1.

Образование комплекса происходит за время не большее 30—50 мсек. Пламя располагается в это время на расстоянии 0,5—3 диаметров трубы от фронта волны. Однако непосредственное диффузионное и тепловое влияние пламени на воспламенение смеси, по-видимому, не играет существенной роли. Последнее подтверждается опытами, в которых при переходе искусственной ударной волны соответствующей интенсивности из гладкой трубы в шероховатую образуется комплекс, аналогичный комплексу в преддетонационном периоде.

В заключение необходимо отметить, что рассмотренный механизм преддетонационного распространения пламени является типичным для трубы широкого диапазона шероховатости, хотя имеются в каждом случае свои особенности.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
16 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 К. И. Щелкин, ЖЭТФ, 10, № 7, 823 (1940). 2 В. Дицент, К. И. Щелкин, ЖФХ, 19, № 4—5, 221 (1945). 3 К. И. Щелкин, ЖТФ, 17, № 5, 613 (1947).
- 4 Я. Б. Зельдович, ЖТФ, 17, № 1, 3 (1947). 5 А. С. Соколик, ЖЭТФ, 21, № 10, 1164 (1951). 6 U. Neubert, Zs. f. techn. Phys., 24, № 8, 179 (1943).
- 7 E. Schmidt, H. Steinicke, U. Neubert, Fourth Symposium (International) on Combustion, Baltimore, 1953. 8 Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонация газов, М.—Л., 1944. 9 М. А. Ривин, ДАН, 67, № 5, 875 (1949).

В. Г. БЕРЕЗКИН, И. М. КУСТАНОВИЧ, Л. С. ПОЛАК и Н. Я. ЧЕРНЯК

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КИНЕТИКИ РАДИОЛИЗА
н-ГЕПТАНА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДОЗ

(Представлено академиком А. В. Топчевым 18 XI 1959)

Радиолизу нормальных углеводородов посвящены многочисленные исследования (1-3). Однако систематическое рассмотрение выходов различных продуктов радиолиза в широком интервале доз в литературе отсутствует. Этот вопрос освещен в настоящем сообщении. В (1) описаны используемые источники излучения, методика заполнения и вскрытия ампул с облучаемым углеводородом, очистка и степень чистоты исследуемого вещества (гептана) и дозиметрия. Настоящее исследование проведено при температуре 300° К в интервале доз 0,25-28·10²¹ эв.

На рис. 1 показаны выходы водорода, метана и фракции C₂-C₅; выходы H₂ и CH₄ определены по методике, описанной в (1), а методика определения выходов C₂-C₅ описана ниже. Для того чтобы лучше показать область нелинейности, начальные линейные участки кривых продолжены пунктиром. Отклонение от линейности для H₂ и CH₄ начинается вблизи доз 10-2·10²¹ эв.

Состав фракции C₂-C₅ в продуктах радиолиза гептана исследовался методами газожидкостной хроматографии. С целью повышения чувствительности и разделительной способности хроматографа при анализе продуктов радиолиза углеводородов нами, в отличие от работ ряда авторов (3-5), использовалась последовательная схема с применением двух хроматографических установок. На первой установке (стационарная жидккая фаза — метилфенилолисилоксановое масло) фракция C₂-C₅ отделялась от высших продуктов радиолиза и пропрерагировавшего гептана. Подробный анализ этой фракции проводился на второй установке по методике, описанной в (5), при 0°. Последовательная схема позволяет проводить подробный хроматографический анализ продуктов радиолиза углеводородов после облучения относительно малыми дозами. Чувствительность установки $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мл газа (газ-носитель — гелий). Воспроизводимость измерений составляла $\pm 5\%$.

Алибровочная константа для количественного анализа определена с точностью $\pm 10\%$.

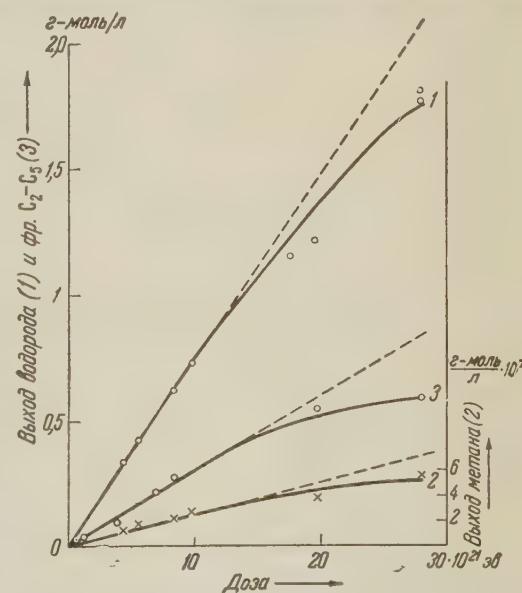


Рис. 1. Зависимость выхода водорода (1), метана (2) и углеводородов C₂-C₅ (3) от поглощенной энергии

Таблица

Доза	Доза $0,5 \cdot 10^{21}$ эв/мл			Доза $1,18 \cdot 10^{21}$ эв/мл		
	выход, 10^{-4} г-моль л	содерж. во фрак- ции C_2-C_5 , %	разность $[C_nH_{2n+2}] -$ $- [C_mH_{2m}]$, $n+m=7$, %	выход. 10^{-4} г-моль л	содерж. во фрак- ции C_2-C_5 , %	разность $[C_nH_{2n+2}] -$ $- [C_mH_{2m}]$, $n+m=7$, %
Этан	2,12	15,9	41,3	5,98	17,1	44,4
Пентен	0,61	4,6		0,94	2,7	
Пентан	3,10	23,3	16,2	7,75	22,2	
Этилен	0,94	7,1		2,41	6,9	15,3
Пропан	2,54	19,1	14,3	7,87	22,5	
Бутилен	0,55	4,1	15,0	1,12	3,2	19,3
Бутан	2,70	20,3	14,7	7,49	21,4	
Пропилен	0,75	5,6		1,40	4,0	17,4
Всего	13,31	100,0		34,96	100,0	

Поскольку все имеющиеся в литературе (2, 3) данные по составу газов продуктов радиолиза углеводородов были получены путем отбора прооблученного продукта для дальнейшего анализа по той или иной методике, что связано с возможностью ошибок в определении состава газа за счет

самого процесса отбора, как это отмечалось в работе (6), нами были приведены опыты с облучением гептана в специальных маленьких ампулах их содержимое целиком вводилось в установку для газо-жидкостной хроматографии путем разбивания ампулы в специальном вводном устройстве хроматографа. Поэтому полученные данные, приведенные в табл. 1, свободны от всех ошибок, связанных с отбором проб. Эти данные относятся к сравнительно небольшим интервальным дозам облучения. В остальных опытах фракция C_2-C_5 отбиралась по методике, описанной в (6).

На рис. 1, кривая 3, показана кинетика выхода продуктов фракции C_2-C_5 . Отклонение от линейности имеет место при дозах того же порядка, что и для H_2 . Из рассмотрения данных о соотношении непредельных и предельных углеводородов во фракции C_2-C_5 (рис. 2) видно, что в интервале доз $0,25-10 \cdot 10^{21}$ эв доля непредельных падает с ~ 35 до ~ 8 %; это происходит за счет резкой нелинейности выхода непредельных газов, начиная при очень небольших дозах (рис. 3).

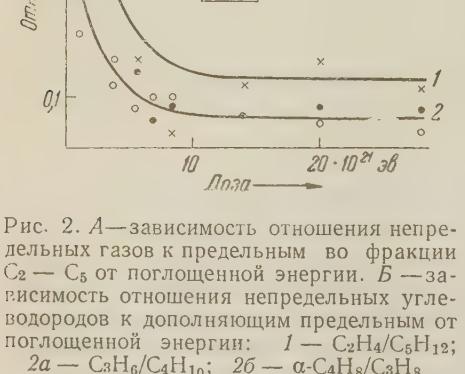
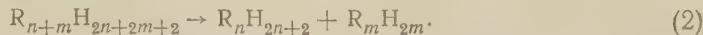
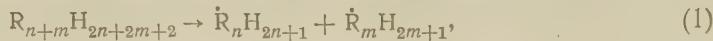


Рис. 2. А—зависимость отношения непредельных газов к предельным во фракции C_2-C_5 от поглощенной энергии. Б—зависимость отношения непредельных углеводородов к дополняющим предельным от поглощенной энергии: 1— C_2H_4/C_6H_{12} ; 2a— C_3H_6/C_4H_{10} ; 2b— $a-C_4H_8/C_3H_8$

Можно предполагать, что образование легких углеводородов происходит путем распада молекулы исходного углеводорода на два радикала по реакции (1) с последующим образованием из них предельных углеводородов

и рекомбинации с атомом Н или другим радикалом, или путем распада молекулы на предельный и непредельный осколки по реакции (2):



Образование непредельных газов при комнатной температуре возможно, видно, лишь по реакции (2), так как предположение о другом пути их образования, по реакции распада алкильных радикалов или диспропорционирования, менее вероятно вследствие наличия у этих реакций активационного барьера. Судя по тому, что при малых дозах, когда вторичные процессы играют меньшую роль, отношение непредельных газов к предельным составляет 0,35 (а при еще меньших дозах, вероятно, даже большее), можно считать, что разрыв связей — С — С молекулы исходного леводорода по реакции (2) во всяком случае не менее вероятен, чем по реакции (1). Если полученные по реакции (1) радикалы вступают в реакцию рекомбинации с другими радикалами с вероятностями, зависящими только от их концентраций, то образующиеся при этом «дополняющие» друг друга предельные леводороды (C_2 и C_5 , C_3 и C_4) должны получаться в эквивалентных количествах. Следовательно, учитывая, что по реакции (2) получаются также предельные углеводороды в эквивалентных количествах с дополняющими непредельными, мы должны получить следующие равенства:

$$[C_2H_6] - [C_5H_{10}] = [C_5H_{12}] - [C_2H_4]; \quad [C_8H_8] - [C_4H_8] = [C_4H_{10}] - [C_8H_6]. \quad (3)$$

Соответствующие разности приведены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 показывает, что равенства (3) действительно имеют место, что является существенным подтверждением предложенной схемы. Нелинейность выхода предельных газов даже при малых дозах может быть объяснена тем, что, поскольку концентрация непредельных очень быстро начинает сравниваться и даже превышать стационарную концентрацию радикалов, становится возможной реакция с Н (или другими радикалами).



как образующиеся непредельные газы остаются большей частью растворенными в жидкой фазе. Эта реакция конкурирует с реакцией рекомбинации атомов Н друг с другом и с радикалами. Расход атомарного водорода по реакции (4) должен бы привести к нарушению линейности выхода молекулярного водорода, но, поскольку, абсолютные количества непредельных значительно меньше количества Н, то практически мы наблюдаем линейность выхода водорода вплоть до $1 \cdot 10^{22}$ эв, хотя, строго говоря, нелинейность

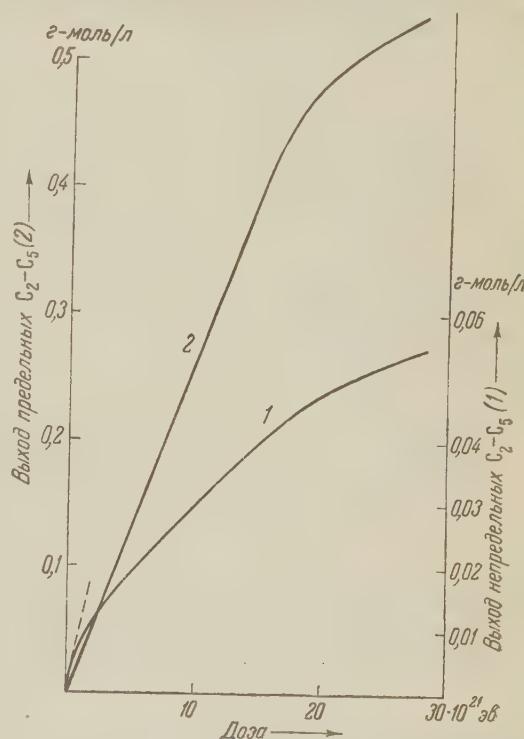


Рис. 3. Зависимость выхода непредельных (1) и предельных (2) углеводородов C_2 — C_5 от поглощенной энергии

(т. е. осуществление вторичных реакций) по всем продуктам должна, видно, наступать почти с самого начала облучения. Наблюданная область линейности выходов является приближенной, определяемой чувствительностью аналитических методов, и существенна лишь для оценки интервалов, в котором возможно разумное определение радиационно-химических выходов продуктов радиолиза; наблюдаемая нелинейность кривых рис. вероятно, обусловлена защитным действием непредельных.

Радиационные выходы, рассчитанные из линейных участков кривых для радиолиза гептана, составляют (молекул/100 эв) H_2 4,5, CH_4 0,005, предельные углеводороды C_2-C_5 1,6, непредельные углеводороды C_2-C_5 (рассчитано углу наклона касательной в начале кривой) $\sim 0,4$, жидкие непредельные соединения 2.

На рис. 4 показана зависимость выхода различных жидкых олефинов и диенов от дозы. Различные структуры олефинов были идентифицированы и их количества определены инфракрасным спектропоглощения на спектропотометре ИКС-14 с прозрачной из $NaCl$. Спектры сняты при толщине слоя 0,1 мм. Наибольший выход дают транс-олефины ($\nu = 865 \text{ cm}^{-1}$, $E = 120$), значительно меньший — α -олефины ($\nu = 899 \text{ cm}^{-1}$, $E = 140$). Относительная ошибка определения олефинов каждой структуры не превышает $\pm 8\%$. Содержание олефинов, вычисленное суммированием концентраций указанных структур, хорошо совпадает с данными определения олефинов бромным методом. Концентрация диенов определялась по спектрам поглощения при помощи кварцевого спектрографа ИСП-28 фотографическим методом в области 2300 Å. Молярный коэффициент поглощения был определен по гептадиену и равнялся 10^3 . Отклонение от линейности для образования олефинов происходит вблизи доз $10-12 \cdot 10^{21}$ эв (рис. 4), аналогично кривой для CH_4 .

Рис. 4. Зависимость выхода жидкых непредельных соединений от поглощенной энергии: 1 — олефины (суммарно) по данным и.к.спектров (1 а) и бромных чисел (1 б); 2 — транс-олефины; 3 — диены; 4 — α -олефины; 5 — винилиденовые структуры

$= 105$), значительно меньший — α -олефины ($\nu = 899 \text{ cm}^{-1}$, $E = 140$) и винилиденовые структуры ($\nu = 865 \text{ cm}^{-1}$, $E = 120$). Относительная ошибка определения олефинов каждой структуры не превышает $\pm 8\%$. Содержание олефинов, вычисленное суммированием концентраций указанных структур, хорошо совпадает с данными определения олефинов бромным методом. Концентрация диенов определялась по спектрам поглощения при помощи кварцевого спектрографа ИСП-28 фотографическим методом в области 2300 Å. Молярный коэффициент поглощения был определен по гептадиену и равнялся 10^3 . Отклонение от линейности для образования олефинов происходит вблизи доз $10-12 \cdot 10^{21}$ эв (рис. 4), аналогично кривой для CH_4 .

Интересно отметить, что среди жидких непредельных соединений (даже при дозе всего $\sim 1 \cdot 10^{21}$ эв) $\sim 20\%$ составляют тяжелые непредельные (с числом углеродных атомов больше 10) (7).

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
18 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Н. Я. Черняк, ДАН, **119**, № 2, 3 (1958); Тр. II Международн. конф. по мирн. использ. атомн. энергии, Женева, 1958, М., 1959, стр. 254.
- Н. А. Dewhurst, J. Phys. Chem., **61**, № 11, 1466 (1957); № 1, 15 (1958).
- Н. А. Dewhurst, E. H. Winslow, J. Chem. Phys., **26**, № 969 (1957).
- J. M. Caffrey, A. O. Allen, J. Phys. Chem., **62**, № 1, 33 (1958).
- Г. Г. Девятых, А. Д. Зорин, А. Е. Ежелева, Научн. докл. Выш. шк. сер. хим. и хим. технол., № 4, 724 (1958).
- А. М. Бродский, Ю. А. Колбанич, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Н. Я. Черняк, ДАН, **122**, 1035 (1958).
- В. Г. Березкин, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Н. Я. Черняк, ДАН, **129**, № 5, 10 (1959).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. ГАНИЧЕНКО, М. М. ЕГОРОВ, В. Ф. КИСЕЛЕВ,
К. Г. КРАСИЛЬНИКОВ и Г. С. ХОДАКОВ

О СВОЙСТВАХ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КВАРЦА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 8 XII 1959)

Как известно, адсорбционные и энергетические свойства единицы поверхности кремнезема существенно зависят от степени ее гидратации, которая определяется кристаллохимическими особенностями строения поверхности. В большинстве адсорбционных исследований, выполненных на кварце, вопросы природы и строения поверхности и ее влияния на адсорбционные свойства не подвергались специальному изучению. Имеющиеся литературные данные указывают на значительное расхождение величин степени гидратации поверхности и величин изотерм адсорбции, что объяснялось либо наличием глинистых примесей в образцах (1), либо наличием субмикроскопических трещин в отдельных кристаллах кварца (2). Как было показано (3), одной из причин этих расхождений может быть эффект агрегации частиц кварца при сухом помоле. Отсутствие во всех работах по исследованию адсорбции и степени гидратации поверхности кварца, в том числе и в работе (2), указаний о способе измельчения кварца и неучет возможного эффекта агрегации частиц, затрудняет интерпретацию и сравнение полученных экспериментальных данных. Вопросы связи степени гидратации поверхности со структурой поверхностного слоя и особенностями его строения для образцов высокодисперсного кварца в настоящее время нельзя еще считать выясненными.

В этой работе мы поставили себе целью исследовать адсорбцию паров воды (поскольку адсорбция воды весьма чувствительна к состоянию поверхности (4)), и степень гидратации поверхности порошков кварца, различной дисперсности, полученных помолом одного и того же исходного образца.

Из исключения эффекта агрегации (3) все исходные порошки получались помолом прозрачного кристаллического кварца с избытком воды в стальной бромельнице. Наиболее грубодисперсный образец Кв-6 был приготовлен тем дробления кристаллов кварца в ступке, также в присутствии избытка воды. Полученные при разных режимах помола порошки, как и в (3) очищались от примеси железа. Измерения адсорбции паров воды и азота, а также определение структурной воды проводились на объемной установке. Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно из рис. 1 начальные участки первичных изотерм для всех образцов, прокаленных при 200°, лежат значительно выше соответствую-

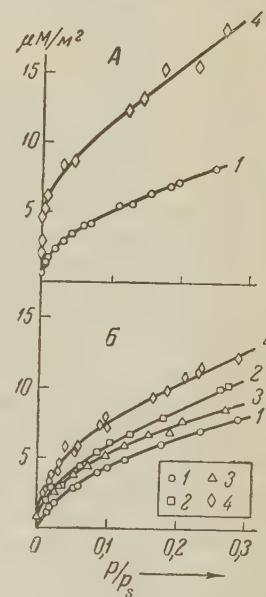


Рис. 1. Изотермы первичной адсорбции (A) и обратимой адсорбции (B) паров воды на образцах кварца Kv-3 (1), Kv-5 (2), Kv-4 (3), Kv-6 (4)

щих обратимых изотерм, полученных после длительного выдерживания образцов в парах воды при $p/p_s = 1$ и температуре 20°. Это происходит, видимому, потому, что обратимая адсорбция паров воды на таких образцах протекает с меньшей энергией, чем на образцах, прокаленных при 200° (5). При низкой температуре откачки, благодаря высокому содержанию силанольных групп на поверхности, между соседними группами может возникать водородные связи, что приводит к понижению энергии адсорбции (5) *. Величины необратимой адсорбции на кварце (табл. 1) значительны

Таблица 1
Адсорбционные и структурные характеристики образцов

Образец	Т-ра прокаливания, °C	Удельн. поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	Диаметр частиц, мк	Степень гидратации поверхности, $\mu\text{M}/\text{m}^2$	Содерж. аморфной фазы, %	Толщина аморфного слоя, Å	Необратимая адсорбция, $\mu\text{M}/\text{г}$
Кв-3	200	50,8	44	5,8	50	45	0,7
	300			5,3			
Кв-4	200	53,0	43	6,7	45	39	0,9
	300			5,4			
Кв-5	200	31,7	72	9,9	28	40	1,7
	300			7,4			
Кв-6	200	2,4	960	12,4	10	190	—
	300			8,2			

но выше, чем у силикагелей, прокаленных при тех же температурах (1). Из табл. 1 и рис. 1 следует, что степень гидратации поверхности и удельные величины адсорбции в начальной части изотермы при одних и тех же условиях обработки неодинаковы для разных образцов. Указанное расхождение в величинах степени гидратации и удельных величин адсорбции в данном случае не может быть объяснено различным происхождением образцов и возможным эффектом агрегации, как это имело место в работах (1, 2) и, по-видимому, связано с различием в структуре поверхности исследованных образцов.

Детальные расчеты степени гидратации поверхности на основе рассмотрения кристаллографических сечений идеального кристалла кварца были приведены в (7). Авторы (7) указывают, что использовать эти расчеты для порошков кварца затруднительно, поскольку в этом случае неизвестно распределение поверхности частиц по их кристаллографическим сечениям. Полученные данные могут дать лишь представление о верхнем и нижнем пределах (при отсутствии термической обработки), в которых может лежать степень гидратации поверхности порошков кварца. Попытки уточнения этих данных, сделанные в (1, 8), исходя из предположения о каком-либо вероятном распределении поверхности частиц по их кристаллографическим сечениям, приводили к некоторой предельной гидратации, характеризующей, по мнению авторов (8), не только поверхность кварца, но и поверхности других модификаций кремнезема, например, силикагеля. Тем самым признавалась независимость степени гидратации поверхности и, следовательно, ее строения от ряда факторов, определяемых «биографией» образца.

Согласно современным представлениям (9), поверхность кристалла в принципе, нельзя рассматривать как ненарушенную структуру. Вейль (9), исходя из условий оптимальной экранировки Si^{4+} иона указывает, что одним из путей понижения поверхностной энергии кристалла является деструкция его решетки, приводящая к лучшей экранировке катиона, причем в случае кремнезема перестройка поверхностных тетраэдров SiO_4 происходит таким образом, что на поверхности будут всегда находиться атомы кис-

* Кроме того, на поверхности кремнезема при низких температурах обработки может присутствовать также и координационно связанные вода (6).

а. При дроблении кристаллов кварца в результате механических воздействий на поверхности частиц возникает аморфизованный слой, подобный слою Бейльби *. Наличие такого слоя на поверхности дробленого кварца подтверждено различными методами, в том числе: рентгенографическими и электронографическими исследованиями, данными дифференциального термического анализа, исследованиями и. -к. спектров и измерениями растворимости (12-14). Таким образом, в процессе помола кварца происходит изменение упаковки поверхностных тетраэдров SiO_4 . На относительно легкую подвижность тетраэдров SiO_4 в объеме указывает существование поликристаллического кремнезема, протекающих при сравнительно высоких температурах 117-120° ($\gamma \rightleftharpoons \beta$ -тридимит, $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -криолит). Можно предположить, что перестройка тетраэдров SiO_4 , на поверхности будет облегчаться условиями их носторонней связи с объемом.

гласно с данными (12), в по-

верхностном слое молотого кварца не обнаружено каких-либо кристаллических модификаций SiO_2 . Плотность аморфизованного слоя меньше, чем кристаллического α -кварца, но больше, чем у плавленого кварца.

Для оценки доли аморфного слоя в исследованных нами образцах кварца использовали дифференциальный термический анализ (12), позволяющий по теплоте $\alpha \rightleftharpoons \beta$ перехода в кварце определить процентное содержание кристаллического кварца, спосособного к этому переходу. Полученные данные, также рассчитанные толщины аморфного слоя представлены в табл. 1. Для выяснения факторов, влияющих на аморфизацию кварца, были проведены специальные исследования. Как видно из рис. 2, содержание аморфной фазы и величина удельной поверхности кварца возрастают с увеличением времени помола. Толщина аморфированного слоя при этом изменяется незначительно. Длительный помол в ступке привел к образцу Кв-б (табл. 1) с малой удельной поверхностью, но большей толщиной аморфного слоя (в этом случае, по-видимому, механическая работа главным образом была затрачена не на раскол кристаллов, а на их деформацию). Разупорядочивание решетки приводит к увеличению ее свободной энергии. Исследование равновесной растворимости (рис. 2) показывает рост концентрации O_2 в растворе по мере увеличения времени помола и процентного содержания аморфной фазы.

Степень гидратации поверхности определяется числом свободных углов тетраэдров SiO_4 на поверхности и, следовательно, зависит от их упаковки. Изложенного следует, что величина степени гидратации даже при совершенно идентичных условиях подготовки не может быть одинаковой для разных образцов кремнезема, а определяется, в основном, строением их поверхности. Как следует из табл. 1, образцы с меньшей удельной поверхностью обладают большей гидратацией поверхности. Соответственно адсорбционная способность единицы поверхности немного возрастает с уменьшением дисперсности кремнезема. Если основываться на данных (15), согласно которым поверхностная энергия силоксановой поверхности составляет 69 эрг/см², а силиановой 129 эрг/см², то для частично гидратированного кремнезема удельная поверхностная энергия будет возрастать с уменьшением

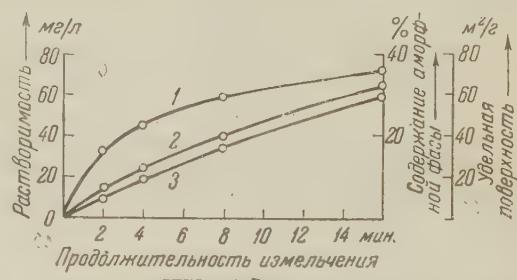


Рис. 2. Зависимость растворимости (1), содержания аморфной фазы (2) и удельной поверхности (3) кварца от продолжительности его измельчения в вибромельнице

* В 1921 г. Бейльби (11) обнаружил деструкцию кристаллов при полировке металлических поверхностей.

нием степени гидратации поверхности. Из табл. 1 и данных, полученных для силикагелей⁽¹⁶⁾, следует, что удельная поверхностная энергия имеет тенденцию к увеличению с ростом дисперсности образца и, соответственно с уменьшением степени гидратации поверхности. Эти данные подтверждают точку зрения Вейля^(9, 10), согласно которой для очень маленьких кристаллов должно наблюдаться увеличение удельной поверхностной энергии. В случае полупроводников зависимость адсорбционных свойств от дисперсности адсорбента была обоснована в работе⁽¹⁷⁾.

Полученные нами данные не согласуются с выводами^(2, 18) о тождественности адсорбционных свойств и предельной гидратации силикагелей и кристаллического кварца. Подтверждение этой точки зрения С. П. Жданов видит в факте совпадения «абсолютных» изотерм адсорбции паров воды в образцах кварца и силикагеле. В своих расчетах он использовал величину удельной поверхности, рассчитанные из тех же изотерм, для которых застроит «абсолютную» изотерму. В⁽¹⁹⁾ было показано, что изотерма с близкой величиной константы C по БЭТ будет при этом всегда совпадать, поскольку качественное различие поверхности автоматически учитывает ее величиной. При таком расчете, например, совпадают «абсолютные» изотермы на гидратированном и метилированном силикагелях, обладающих качественно различной поверхностью⁽²⁰⁾. Таким образом, приведенные в^(2, 18) данные нельзя считать подтверждением одинаковой степени гидратации, а, следовательно, и состояния поверхности различных кремнеземов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 XI 1959

Научно-исследовательский институт
новых строительных материалов

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Stöber, Koll. Zs., 145, 117 (1956). ² С. П. Жданов, ДАН, 120, 103 (1958).
³ В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Г. С. Ходаков, ДАН, 130, № 1 (1960). ⁴ М. М. Егоров, Т. С. Егорова, ЖФХ, 32, 2624 (1958). ⁵ М. М. Егоров, К. Г. Красильников и др., ЖФХ, 33, 65 (1959). ⁶ Е. А. Наусе, W. A. Weyl, Koll. Zs., 124, 72 (1951). ⁷ Н. Seifert, R. Vinck, K. F. Seifert, Koll. Zs., 141, 146 (1955). ⁸ С. П. Жданов, А. В. Киселев, ЖФХ, 31, 2213 (1957). ⁹ W. A. Weyl, E. C. Maghie, Some Mechanical Properties of Glasses and Crystals as Affected by Changes in Chemical Binding Forces, Munich, 1955. ¹⁰ W. A. Weyl, Structure and Properties of Solid Surfaces, Chicago, 1953, p. 14. ¹¹ G. T. Beilby, Aggregation and Flow in Solids, N. Y., 1921. ¹² Р. В. Dempster, P. D. Ritchie, J. Appl. Chem., 3, 182 (1953). ¹³ M. Cignitti, A. Uva, Ricerca scient., 28, 1915 (1958). ¹⁴ Г. С. Ходаков, Э. Р. Плуцис, ДАН, 127, 725 (1958). ¹⁵ S. Вгипаиег, D. L. Каптго, C. H. Weise, Canad. J. Chem., 34, 1483 (1956). ¹⁶ М. М. Егоров, К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, ЖФХ, 32, 2448 (1958). ¹⁷ Ш. М. Коган, Проблемы кинетики и катализа, 1957. ¹⁸ А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Колл. журн., 19, 562 (1957). ¹⁹ В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ЖФХ, 33, 2621 (1959). ²⁰ Л. Г. Ганиченко, М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, № 3.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Я. ГОХШТЕЙН и Я. П. ГОХШТЕЙН

КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ
В ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 XII 1959)

Уравнение максимального тока необратимой полярографической волны

$$I_p = 3,01 \cdot 10^5 n (\alpha n)^{1/2} S D^{1/2} C_0 v^{1/2},$$

введенное Делахеем ⁽¹⁾, отражает диффузионную природу тока. Оно связывает ток с коэффициентом диффузии D и скоростью изменения потенциала v . Здесь и в дальнейшем приняты следующие обозначения: C_0 — концентрация исходного вещества в массе раствора (моль/мл); $C(0, t)$ — концентрация вблизи электрода через время t после начала электролиза; E — потенциал электрода относительно н. в. э. (в); E_p — потенциал пика; I — ток электрохимической реакции (а); I_p — ток пика; k_0 — константа скорости, отнесенная к потенциалу н. в. э. (см/сек); m , μ , ϕ — вспомогательные переменные; n — число электронов в реакции; $q = v n F / RT$; S — площадь электрода (см^2); x — расстояние от электрода (см); F — фарадей; R — газовая постоянная; T — температура ($^{\circ}\text{К}$); α — барьерный коэффициент; δ соответствует стадии, определяющей скорость; δ — условная единица измерения количества m ; $\phi(t) = \partial C(0, t) / \partial x$.

Ниже будет выведено простое уравнение, выражающее максимальный ток через константу скорости и потенциал пика, всегда известный из осциллограммы. Вместе с тем оно не будет содержать скорости изменения потенциала и коэффициента диффузии, который часто неизвестен. Вывод основан на утверждении, что отношение концентрации реагирующего вещества приэлектродном слое к его концентрации в массе раствора для точки пика всегда постоянно и равно 0,230. Оно не зависит от D , v и других величин. Чтобы показать это, целесообразно привести интегральное соотношение между концентрацией и ее градиентом на границе электрода ⁽²⁾

$$C(0, t) = C_0 - V \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{\phi(\tau) d\tau}{V^{t-\tau}} \quad (1)$$

безразмерному виду. Подстановка

$$\phi = C_0 V^{\pi q / D} \psi, \quad t = \delta m / q, \quad \tau = \delta \mu / q \quad (2)$$

и последующее деление на C_0 дают

$$\frac{C(0, t)}{C_0} = 1 - V^{\frac{m}{\delta}} \int_0^m \frac{\psi(\delta \mu) d\mu}{V^{m-\mu}}. \quad (3)$$

Если вещество подается к электроду только путем диффузии, то для необратимой реакции

$$\frac{I}{nFS} = D\phi(t) = C(0, t) k_0 \exp\left[-\alpha \frac{nF}{RT} E\right]. \quad (4)$$

Выражая отсюда $C(0, t)$ и подставляя его значение в (1), получим уравнение относительно $\phi(t)$

$$D\phi(t) = k_0 \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} E\right) \left[C_0 - V \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{\phi(\tau) d\tau}{\sqrt{t-\tau}} \right]. \quad (5)$$

Та же подстановка (2) преобразует его в уравнение относительно $\psi(\delta m)$

$$\psi(\delta m) = \frac{k_0}{V D \pi q} \exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} E\right) \left[1 - V \sqrt{\frac{\delta}{\delta}} \int_0^m \frac{\psi(\delta \mu) d\mu}{V m - \mu} \right]. \quad (6)$$

Для потенциала, линейно изменяющегося со временем, $E = \bar{E} - vt$ множитель перед квадратными скобками в (6) преобразуется к виду $\exp(\delta m - \sigma)$, где

$$\sigma = \alpha n F \bar{E} / RT + 1/2 \ln D \pi q - \ln k_0. \quad (7)$$

В этих обозначениях

$$\psi(\delta m) = \exp(\delta m - \sigma) \left[1 - V \sqrt{\frac{\delta}{\delta}} \int_0^m \frac{\psi(\delta \mu) d\mu}{V m - \mu} \right]. \quad (8)$$

Вначале ($t = 0, m = 0$) ток и пропорциональная ему величина ψ практически равны нулю. Из (8) следует, что

$$\psi(+0) = e^{-\sigma} = o(e^{-\sigma}), \quad (9)$$

т. е. $\psi(+0)$ отличается от $e^{-\sigma}$ на малую порядка высшего, чем $e^{-\sigma}$, и потому при малых $e^{-\sigma}$ их можно считать равными. Возможность выбора σ согласно (9) избавляет от необходимости вычислять его по формуле (7). В расчетах можно определить σ так, чтобы $\psi(+0)$ было равно некоторой заданной малой величине, например 10^{-3} . Последняя выбирается со размерно допустимой погрешности. Производство выбора σ в указанных границах не изменяет существенно функции $\psi(\delta m)$, а лишь изменяет расположение между началом отсчета аргумента и тем его значением, в котором достигается ее максимум.

Таким образом, $\psi(\delta m)$ и, следовательно, интеграл

$$\tilde{I} = V \sqrt{\frac{\delta}{\delta}} \int_0^m \frac{\psi(\delta \mu) d\mu}{V m - \mu} \quad (10)$$

не зависят от параметров опыта и вещества. Но тогда от них не должно зависеть и отношение концентраций, определяемое выражением (3). Так как ток электрохимической реакции и функция $\psi(\delta m)$ проходят через максимум одновременно, то максимальному значению тока соответствует всегда одно и то же отношение концентраций.

Для его определения интеграл (10) был представлен по формулам, описанным ранее (8). Затем из (8), (10) и (3) были последовательно определены значения $\psi(\delta m)$, $\tilde{I}(m)$ и $C(0, m)/C_0$ для $m = 1, 2, \dots, 35$. Было принято $\sigma = \ln 10^{3.2}$, $\delta = 0.23026$. Результаты приведены в табл.

Таблица * 1

m	$\frac{C(0, t)}{C_0}$	\tilde{T}	ψ	m	$\frac{C(0, t)}{C_0}$	\tilde{T}	ψ
0	1,0000	0,0000	0,0000	18	0,9329	0,0671	0,0371
1	0,9995	0,0005	0,0008	19	0,9165	0,0835	0,0459
2	0,9989	0,0011	0,0010	20	0,8977	0,1023	0,0566
3	0,9984	0,0016	0,0013	21	0,8720	0,1280	0,0693
4	0,9978	0,0022	0,0016	22	0,8427	0,1573	0,0843
5	0,9970	0,0030	0,0020	23	0,8078	0,1922	0,1017
6	0,9960	0,0040	0,0025	24	0,7667	0,2333	0,1245
7	0,9949	0,0051	0,0031	25	0,7192	0,2808	0,1435
8	0,9934	0,0066	0,0040	26	0,6654	0,3346	0,1671
9	0,9916	0,0084	0,0050	27	0,6057	0,3943	0,1915
10	0,9893	0,0107	0,0062	28	0,5412	0,4588	0,2155
11	0,9864	0,0136	0,0078	29	0,4738	0,5262	0,2375
12	0,9828	0,0172	0,0098	30	0,4057	0,5943	0,2560
13	0,9783	0,0217	0,0123	31	0,3394	0,6606	0,2697
14	0,9727	0,0273	0,0154	32	0,2777	0,7223	0,2777
15	0,9657	0,0343	0,0192	33	0,2223	0,7777	0,2800
16	0,9570	0,0430	0,0240	34	0,1747	0,8253	0,2771
17	0,9462	0,0538	0,0299	35	0,1364	0,8636	0,2723

* Условная единица аргумента $\Delta E = 0,2303 \frac{RT}{nF} \frac{1}{\alpha}$ в. При 25° $\Delta E = 0,00591/\alpha n$.

При помощи интерполяции многочленами 7-й степени найдены значение n_p , в котором ψ максимально, и отношение $C(0, t)/C_0$ в этой точке:

$$n_p = 32,86; \quad C(0, t_p)/C_0 = C\left(0, \frac{\delta n_p}{q}\right)/C_0 = 0,2297. \quad (11)$$

Соотношения (11) и (4) окончательно приводят к формуле для максимального тока необратимой реакции

$$I_p = 0,230nFSC_0 k_0 \exp\left[-\alpha \frac{nF}{RT} E_p\right]. \quad (12)$$

Одним из приложений этой формулы является определение константы скорости k_0 по известным току и потенциалу в точке максимума

$$k_0 = 4,35 \frac{I_p}{nFSC_0} \exp\left[\alpha \frac{nF}{RT} E_p\right]. \quad (13)$$

При 25°

$$I_p = 2,22 \cdot 10^4 nSC_0 k_0 10^{-16,91\alpha nE_p}; \quad (12^*)$$

$$k_0 = 0,450 \cdot 10^{-4} \frac{I_p}{nSC_0} 10^{16,91\alpha nE_p}. \quad (13^*)$$

Так как здесь потенциал пика входит в показатель степени с большим коэффициентом, то он должен быть измерен с максимально возможной точностью. При изменении E_p на 1 мв k_0 приобретает множитель 1,04. Метод точного определения потенциала пика разработан Фаверо и Виаелло (4). Учет тока, создаваемого фоном, также позволяет значительно уменьшить ошибку в определении потенциала пика (5). Большой избыток остаточного электролита, снижая потерю потенциала в диффузионном слое, также способствует повышению точности (6).

В качестве примера рассчитана k_0 для восстановления Nb^{5+} в $0,1 M$ растворе трилона-Б при 25° . Для первой, необратимой волны $n = 1$, $E_p = -0,616$ относит. н. в. э., $I_p = 14,28 \cdot 10^{-6}$ а, $C_0 = 2,152 \cdot 10^{-6}$ моль/мл, $\alpha = 1,529 \cdot 10^{-2}$ см 2 , $v = 2,45$ в/сек (v в расчетах не участвует), $\alpha n = 0,34$. Тогда из (13*) $k_0 = 0,56 \cdot 10^{-5}$ см/сек.

В формулы (12) и (13) входит величина αn . Ее значение можно получить, сопоставляя ток в максимуме с током нисходящей ветви полярографической осциллограммы. Из уравнения нисходящей ветви (7) следует, например, что $I_p/I_{0,3} = 3,18\sqrt{\alpha n}$, где $I_{0,3}$ — значение тока при потенциале, на 0,3 в более отрицательном, чем потенциал пика.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1190 (1953). ² Y. P. Gokhshtein, A. Y. Gokhshtein, Proc. 2-nd International Congress of Polarography, Cambridge, August 1959. ³ Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн, ДАН, **128**, 985 (1959). ⁴ P. Favero, E. Vianello, Rend. Accad. Nazl. Lincei, **21**, 313 (1956). ⁵ А. Я. Гохштейн, ЖАХ, **14**, 485 (1959). ⁶ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952, стр. 70. ⁷ Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн, Докл. на конф. по полярографии, Красненев, октябрь 1959.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. А. КУЗНЕЦОВ

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ОМБЕНА АЦЕТОНА И DBr,
НАХОДЯЩИХСЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ, ПРИ ПОМОЩИ
ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 18 XI 1959)

Исследование реакций при помощи изотопов и, в частности, исследование реакции обмена как модели обычных химических реакций принесло много успехов химической кинетике. Однако эти успехи связаны с исследованием, в основном, жидкофазных реакций. Реакция обмена в газовой фазе, в частности, водородный обмен в настоящее время мало изученная область, что не может не тормозить других исследований с использованием изотопов водорода.

Известно, что соединения, принадлежащие к классу веществ, имеющих неподеленную пару электронов и атом водорода при одном атоме (типа ROH, HHal, RNH₂) обмениваются между собой быстро в газовой фазе (^{1, 2}). В настоящей работе была предпринята попытка исследовать такое сочетание веществ, когда одно вещество имеет неподеленную пару HBr, H₂O, другое имеет химически активный водород (ацетон).

Обмен ацетона и DBr изучался вакуумной установке, схема которой представлена на рис. 1. Реакция проводилась в молибденовом и кварцевом сосудах 2, помещенных в печь. После реакции смесь перепускалась в кювету 1, где анализировалось дейтеросодержание всех компонентов смеси. Сосуд и кювета термостатировались. Специальными опытами было показано, что обменом в кювете за время анализа можно пренебречь. Глубина обмена измерялась по интенсивности полос в следующих областях: 2400 см⁻¹ (HBr), 1872 см⁻¹ (DBr), 3000 см⁻¹ (CH) и 2100 см⁻¹ (CD). Величины дейтеросодержания, полученные из разных измерений, усреднялись.

Прибор был проградуирован по DBr и HBr с учетом зависимости интенсивности полос от общего давления, а также по ацетону с известным дейтеросодержанием. Были приготовлены образцы, содержащие от 5 до 90% D через каждые 5—10%), обменом ацетона с тяжелой водой (93,6% D) с добавкой NaOD (рН 12).

Предварительные расчеты дейтеросодержания проводились по формуле, полученной из выражения для константы изотопного равновесия. Константа равновесия бралась равной 0,85 (^{3, 4}). Изотопный состав полученных дейтеросодержащих ацетонов проверялся анализом на масс-спектрометре dC-4. Анализ дал хорошее совпадение с теоретически ожидаемыми результатами. Полностью дейтерированный ацетон был получен 8-кратным обменом. Каждая операция обмена проводилась в течение 10 дней. Ацетон отде-

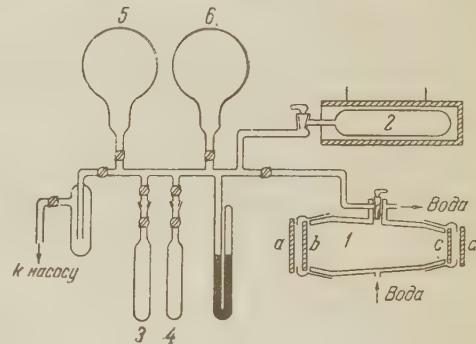


Рис. 1. Схема установки для изучения обмена. 1 — газовая кювета; 2 — реакционный сосуд; 3, 4, 5, 6 — сосуды для хранения вещества

лялся от воды перегонкой. Осушка проводилась при помощи специальной приготовленного Al_2O_3 ⁽⁵⁾. После осушки осуществлялась вторичная перегонка. Отсутствие следов воды определялось при помощи двойной сорбции калия и свинца.

DBr синтезировался путем разложения PBr_5 тяжелой водой в вакууме. Осушка осуществлялась при помощи PBr_5 . Чистота полученного DBr определялась по упругости паров при температуре плавления. Дейтеросодержание всех продуктов определялось на масс-спектрометре в виде водорода, который получался по специальной методике⁽⁶⁾. Скорость обмена рассчитывалась по выведенной нами формуле, в которой учтен первичный изотопный эффект.

Если использовать обозначения, принятые С. З. Рогинским⁽⁷⁾, а именно: через R обозначить скорость обмена неизотопных молекул, проходящую незримо, и ввести дополнительный учет изотопного эффекта, обозначить через Rf_1 начальную скорость обмена



а через Rf_2 — начальную скорость обратного обмена



то можно написать следующее дифференциальное уравнение для скорости накопления тяжелого изотопа в AX_n , учитывая доли скорости изотопного обмена от общей скорости обмена

$$\frac{d\tilde{A}}{dt} = Rf_1(1 - \rho_a)\rho_b - Rf_2(1 - \rho_b)\rho_a,$$

где \tilde{A} , \tilde{B} — количество изотопа \tilde{X} соответственно в AX_n и BX_m ; $\rho_a = \tilde{A}/nA$; $\rho_b = \tilde{B}/mB$; A , B — концентрации веществ AX_n , BX_m .

Решение этого уравнения в общем виде приводит к формуле

$$Rf_1 = - \frac{mnAB}{tq(\rho_{a_2} - \rho_{a_1})(nA + mB)} \ln \left(\frac{(\rho_{a_1} - \rho_{a_2})(\rho_{a_0} - \rho_{a_1})}{(\rho_a - \rho_{a_1})(\rho_{a_0} - \rho_{a_2})} \right)$$

где $\rho_{a_1, 2} = p/2q \pm \sqrt{(p/2q)^2 + \rho/q}$; $q = (k - 1)nA/(nA + mB)$;

$$p = (k - 1)(\bar{\rho} - mB/(nA + mB)) - 1;$$

$k = f_2/f_1$ — константа изотопного равновесия; m , n — числа равноценных обменивающихся атомов в молекулах AX_n и BX_m ; $\bar{\rho}$ — дейтеросодержание

Таблица 1

Константа равновесия k ацетона с DBr и ацетона- d_6 с HBr при 218° *

$\frac{I_0 - I}{I_0}$ по СН-полосе	D, %			k	t обмена, мин.	Направление реакции
	по СН-полосе	по СД-полосе	среди.			
0,260	53,9	53,9	53,9	2,42	66	Прям. обмен
0,221	62,0	48,0**	53,9	2,42	180	Прям.
0,232	60,4	48,6	53,0	2,42	120	Прям.
0,246	57,1	53,5	55,6	2,42	150	Обратн.
0,236	56,4	56,4	56,4	2,28	255	Обратн.
0,213	60,5	48,7	53,1	2,24	120	Обратн.
					$2,3 \pm 0,1$	

* Общее дейтеросодержание при прямом обмене 0,432 и при обратном 0,465.
** Завышение процента D по СН-полосе и занижение по СД-полосе происходит вследствие частичной конденсации ацетона на стенке. Наши данные позволяют учесть это явление.

ей системы; ρ_{a_0} — начальное дейтеросодержание компонента AX_n . Это уравнение с достаточной точностью дает постоянство Rf_1 независимо от глубины обмена.

Как видно из полученной формулы для расчета скорости реакции требуется знание константы равновесия. Нами была получена константа равновесия k при 218° , которая оказалась равной $2,3 \pm 0,1$. Опытные данные сведены в табл. 1. Константа 2,3 близка к величине 1,98, исчисленной теоретически по колебательным частотам ацетона d_6 *. Расчетная величина отношения статистических сумм $(Q_2/Q_1)_{\text{ак}}^{1/2} = 4,168$, а опытная $= 4,6$ с учетом $(Q_2/Q_1)_{\text{НВр}} = 2,01$ (8).

Для изучения механизма реакции обмена был определен порядок реакции каждого из компонентов при 218° в кварцевом и молибденовом сосудах*. Кинетические кривые представлены на рис. 2. Первый порядок по ацетону и Br виден из рис. 3.

Далее была изучена зависимость скорости реакции от отношения s/v . Скорость реакции в сосуде с насадкой увеличивается пропорционально s/v . Для $s/v = 0,9 \text{ см}^{-1}$ получаем $Rf_1 = 21 \text{ мм рт. ст./мин.}$; для $s/v = -5,9 \text{ см}^{-1}$ $Rf_1 = 125 \text{ мм рт. ст./мин.}$ при $t = 218^\circ$, $P_{\text{ак}} = 70 \text{ мм рт. ст.}$, $P_{\text{DBr}} = 420 \text{ мм рт. ст.}$

Была определена температурная зависимость скорости реакции обмена. Как видно из рис. 4, закон Аррениуса хорошо соблюдается в ин-

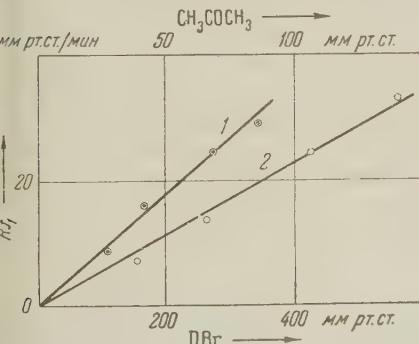


Рис. 3. 1 — зависимость скорости обмена от давления ацетона, $t = 218^\circ$, $P_{\text{DBr}} = 420 \text{ мм}$; 2 — зависимость скорости обмена от давления DBr, $t = 218^\circ$, $P_{\text{ак}} = 70 \text{ мм}$

Интервал $32-218^\circ\text{C}$. Для $s/v = 0,9 \text{ см}^{-1}$ скорость обмена можно выразить уравнением

$$Rf_1 = 1,3 \cdot 10^{-19} e - 5300/RT \text{ [ацетон] [DBr] молекул/сек.}$$

Следует предположить, что реакция идет между адсорбированными

* В получении этих данных принимала участие Н. Д. Елкина.

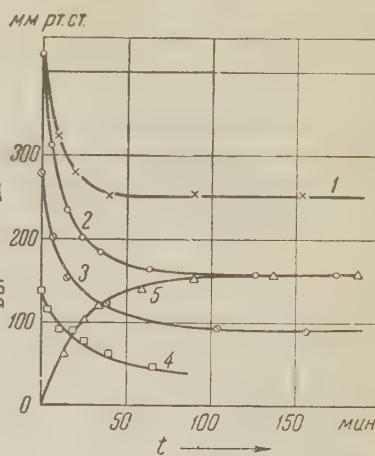


Рис. 2. Кинетические кривые обмена ацетона и DBr (1-4) и ацетона- d_6 и HBr (5) при 218° . 1 — $P_{\text{ак}} = 35 \text{ мм}$, $P_{\text{DBr}} = 420 \text{ мм}$; 2 — $P_{\text{ак}} = 70 \text{ мм}$, $P_{\text{DBr}} = 420 \text{ мм}$; 3 — $P_{\text{ак}} = 70 \text{ мм}$, $P_{\text{DBr}} = 280 \text{ мм}$; 4 — $P_{\text{ак}} = 70 \text{ мм}$, $P_{\text{DBr}} = 140 \text{ мм}$; 5 — $P_{\text{ак-}d_6} = 70 \text{ мм}$, $P_{\text{HBr}} = 420 \text{ мм}$

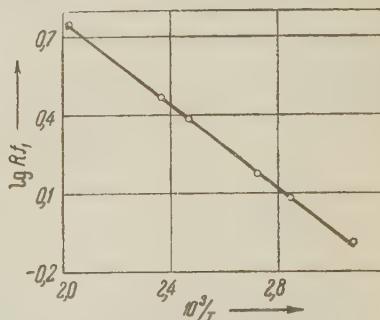


Рис. 4. Температурная зависимость скорости реакции обмена, $s/v = 0,7 \text{ см}^{-1}$, $P_{\text{ак}} = 45 \text{ мм}$, $P_{\text{DBr}} = 270 \text{ мм}$

на стенке молекулами ацетона и налетающими из газовой фазы молекулами DBr. Проведенный расчет предэкспоненты при указанном расположении с оценкой степени заполнения и теплоты адсорбции дает величину 10^{-19} .

В самом деле, приравняв скорость обмена на поверхности и формально рассчитанную объемную скорость, получаем

$$\frac{s}{v} \frac{n_1 \bar{v}}{4} \theta e^{-E_{\text{ист}}/RT} = k_0 n_1 n_2 e^{-E_{\text{эф}}/RT};$$

s, v — отношение поверхности к объему в см^{-1} ; \bar{v} — скорость молекул DBr в $\text{см}/\text{сек}$; θ — степень заполнения; n_1, n_2 — концентрации соответствующих DBr и ацетона в объеме; θ — теплота адсорбции ацетона.

Из полученного равенства следует, что

$$k_0 = \frac{s}{v} \frac{\bar{v}}{4n_2} \theta e^{-Q/RT} \simeq 10^{-15} e^{-Q/RT},$$

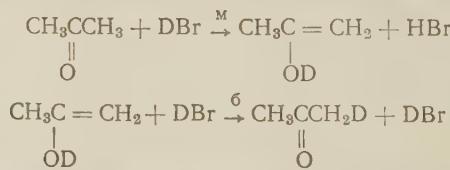
ибо $\theta \sim e^{Q/RT}$ и $E_{\text{эф}} = E_{\text{ист}} - Q$. Если положить $Q = 9$ ккал, что может быть оценочно получено по инкременту теплоты адсорбции для двойных CH₃-групп (⁹), то предэкспонента при $t = 218^\circ$ будет равна 10^{-19} , $E_{\text{ист}} = 14$ ккал/моль.

Число столкновений между адсорбированными на стенке молекулами DBr и налетающими из газовой фазы молекулами ацетона на 1—2 порядка меньше, чем для рассматриваемого механизма. Вклад в общую скорость обмена за счет таких столкновений будет соответственно составлять малую долю. Реакция в адсорбционном слое должна иметь предэкспоненту 10^{-27} , и поэтому исключается (¹⁰).

В наших условиях P/P_s для ацетона изменяется от 0,001 до 0,1 и соответственно степень заполнения от 0,01 до 0,5, т. е. мы не работаем в области образования пленки на поверхности, когда реакция идет по законам жидкой фазы (¹¹).

Следует думать, что передача протонов, приводящая к обмену, осуществляется при двойных столкновениях и облегчается на стенке. Наблюдаемую реакцию следует отнести к кислотно-основному типу, поскольку здесь проявляются свойства HBr как донора протонов. Реакция не может идти через образование ионов на поверхности, что следует из работ Н. М. Чиркова изучению поверхностной электропроводности при малых P/P_s бромистого водорода (¹¹).

Таким образом, схема процесса на стенке представляется следующей



Из настоящей работы следует также вывод, что энолизация кетонов в газовой фазе является более медленным процессом, чем реакция на стенке.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 1, 3.
- 2 Н. Кварт, L. Кинн, E. L. Ваннистер, J. Am. Chem. Soc., 76, 5998 (1954).
- 3 А. И. Бродский, ЖФХ, 9, 75 (1937).
- 4 R. Клаг, Zs. phys. Chem., B26, 335 (1934).
- 5 F. M. Jonson, J. Am. Chem. Soc., 34, 94 (1912).
- 6 R. Viallard et al., Chim. anal., 36, 4, 102 (1954).
- 7 С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, М., 1956, стр. 133.
- 8 Н. С. Угей, J. Chem. Soc., 1956, 562.
- 9 А. А. Исирия и А. В. Киселев, Б. А. Фролов, ЖФХ, 33, № 389 (1959).
- 10 С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., 1948, стр. 365.
- 11 Н. М. Чирков, Докторская диссертация ИХФ АН СССР, 1956.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. М. ПОПОВ, В. И. КАСАТОЧКИН и В. М. ЛУКЬЯНОВИЧ

**ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХБЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ДЛЯ МИКРОДИФРАКЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ САЖИ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 21 XI 1959)

Метод получения электроннооптического изображения и электронно-дифракционного спектра с весьма малого участка одного и того же объекта, вызываемый микродифракцией ⁽¹⁾, существенно расширяет возможность электронографии и электронной микроскопии. Современные серийные электронные микроскопы с ускоряющим напряжением не более 100 кв не выпускают уменьшения диаметра области объекта, от которой может быть получена дифракционная картина, до величины менее 1 μ , вследствие недостаточной яркости дифракционной картины.

Ограничение может быть преодолено повышением скорости электронов, позволяющим увеличить яркость изображения дифракционного спектра без повышения тепловой нагрузки на объект. При повышении скорости электронов увеличивается также допустимая толщина исследуемого объекта и возрастает разрешение дифракционной картины за счет снижения aberrаций линз.

Настоящее исследование проведено на электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 400 кв ⁽²⁾ (релятивистская скорость 557 кв, длина волны 0,0165 Å, разрешающая способность на изображении 20 Å), в котором диаметр области микродифракции удалось уменьшить до 500 Å.

На рис. 1 схематически показано расположение линз, формирующих изображение в этом приборе. В верхней фокальной плоскости объектива находится объект, в нижней — устанавливается перемещаемая апертурная диафрагма. Вблизи промежуточной «дифракционной» линзы, в плоскости изображения первой ступени, устанавливается перемещаемая селекторная диафрагма. При работе «на изображение» изображение первой ступени дифракционной линзой переносится в фокальную плоскость проекционной линзы и на экране или фотопластинке возникает изображение объекта. Соответствующим уменьшением апертурных диафракционных линзы на экране получается дифракционный спектр, первичное изображение которого находится в нижней фокальной плоскости объективной линзы. Введенная в плоскость первичного изображения селекторная диафрагма (при удаленной апертурной диафрагме) вырезает на изображении участок объекта, диаметр которого во столько раз менее диаметра диафрагмы, во сколько раз увеличивает объективная линза. При переходе дифракционной линзы на

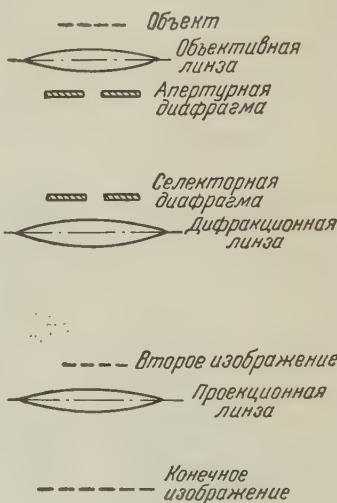


Рис. 1

режим дифракции дифракционная картина, полученная на конечном экране, строго соответствует тому участку объекта, который был ограничен изображением селекторной диафрагмы. Введением апертурной диафрагмы может быть выделен на экране любой рефлекс дифракционного спектра. При переходе затем на изображение получается частное темнопольное изображение объекта, на котором яркие участки отвечают благоприятно ориентированным атомным плоскостям решетки с индексами рефлекса.

Объектами исследования были частицы термической сажи, исходной после изотермической прокалки в инертной атмосфере при 3200° в течение 20 мин. По рентгенографическим данным прокаленная сажа имела сравнительно высокую степень гомогенной графитации ($\gamma = 0,78$) (4, 5).

На рис. 2 *a* приводится светлопольное изображение (негатив) частицы прокаленной термической сажи, на котором кружками показаны изображения селекторной диафрагмы диаметром 600 Å, а также дифракционные спектры (*b*, *c*, *d*, *e*, *f*) соответствующих участков частицы (указаны стрелками). Слоевые линии, образующиеся на электронограммах отдельных участков, расположаются в направлении радиусов частицы. Нулевая слоевая линия содержит ряд ярких рефлексов, представляющих собой узлы обратной решетки графита с индексами $00l$ (базисные рефлексы). Характер дифракционных картин указывает на возникновение их от отдельных кристаллических блоков графитированной частицы сажи. Радиальная ориентация линий базисных рефлексов на электронограммах участков частицы отвечает радиальному направлению нормалей базисных плоскостей графитированных блоков, составляющих частицу. В тех случаях, когда селекторная диафрагма вырезает область на краях двух смежных графитовых блоков (рис. 2 *f*), возникают два ряда базисных рефлексов, угол между которыми характеризует взаимную ориентацию блоков. Особенно ярко это можно наблюдать при больших углах между направлениями базисных плоскостей смежных блоков. Возникшие при этом интенсивные дужки и кольца свидетельствуют о наличии между блоками прослойки неграфитированного углеродистого вещества. Аморфная природа вещества этих прослоек подтверждается отсутствием на электронограмме дифракционных колец с индексами hkl , $h0l$ и $0kl$. Форма и размеры графитированных блоков и аморфных прослоек можно наблюдать непосредственно на изображении частиц. Особенно отчетливо каждый графитированный блок может быть выделен на частном темнопольном изображении частицы (рис. 2 *g*), полученном электронным пучком базисного рефлекса, указанного стрелкой на рис. 2 *f* (положение изображения апертурной диафрагмы показано на рис. 2 *f* кружком).

Линейный размер наиболее крупных блоков составляет ~ 1500 Å, средняя толщина прослойки 200—300 Å. На электронограммах графитированных блоков характерна вытянутость рефлексов с индексами 100; 101; 102; 111; 112 и др. вдоль экватора с образованием слоевых линий. Это свидетельствует о несовершенной азимутальной ориентации базисных плоскостей кристаллической решетки графита, в согласии с рентгенографическими данными (4). Детальное изучение азимутальной упорядоченности и дефектов кристаллической решетки в графитированных блоках связано с дальнейшими качественными исследованиями положений, формы и интенсивности рефлексов на электронограммах.

Электронограмма всей частицы графитированной термической сажи, полученная при диаметре области микродифракции в $0,5 \mu$, представляет собой результат наложения дифракционных картин всех графитированных блоков и аморфных прослоек. Наряду с дифракционными кольцами возникают точечные базисные рефлексы, положение которых на электронограмме отражает симметрию роста графитированных блоков в частице сажи при изотермической прокалке.

На рис. 3 *a* приводится светлопольное (негатив) изображение частицы исходной термической сажи и дифракционные спектры (*b*, *c*, *d*, *e*, *f*) отдельных участков диаметром по 600 Å, показанных кружками. Дифракционные

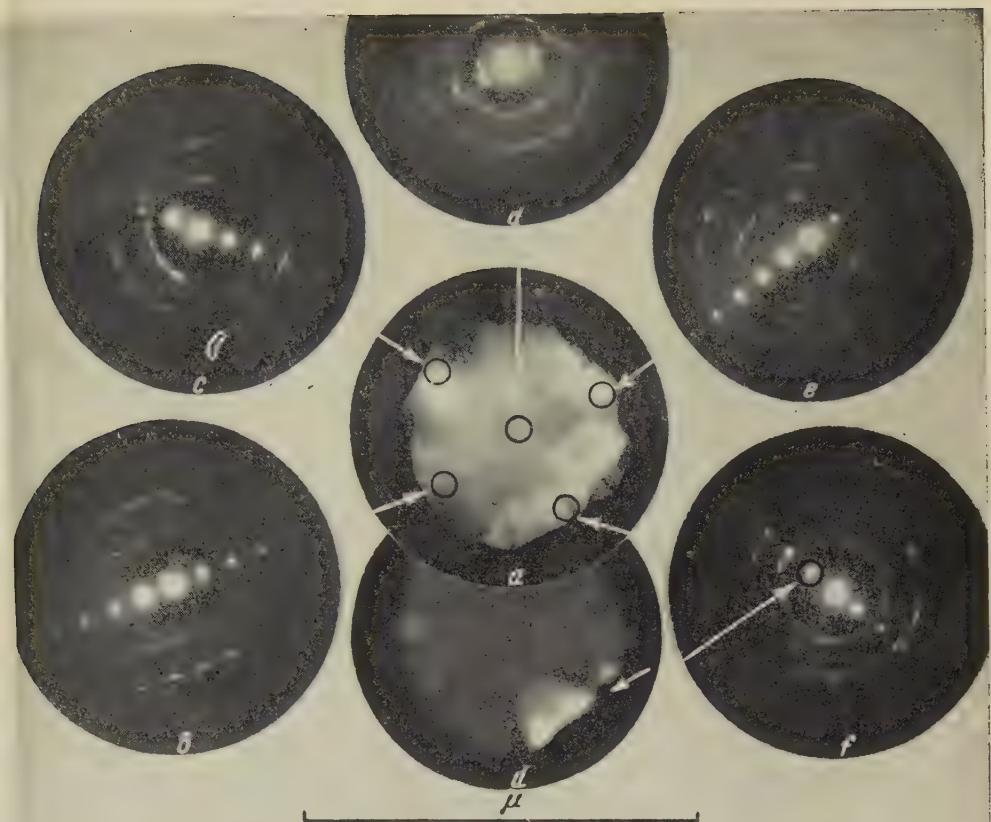


Рис.2

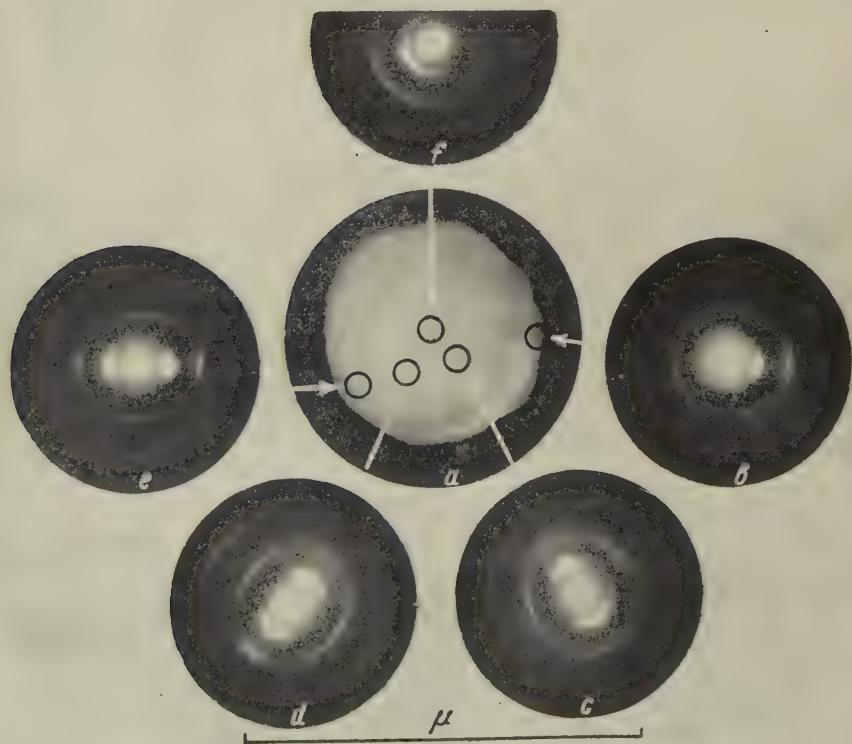


Рис.3

тины характеризуются наличием ряда базисных рефлексов, резкость которых указывает на сравнительно высокую упорядоченность базисных плоскостей углерода в направлении нормалей к ним. В этом случае обра- щающиеся на электронограммах слоевые линии не распадаются на отдельные точечные рефлексы (в отличие от графитированной частицы). Искривление слоевых линий, а также некоторое тангенциальное расширение базисных рефлексов указывают на сферическую ориентацию базисных плоскостей, бортия которых располагаются радиально. Отсутствие рефлексов с индексами hkl , $h0l$ и $0kl$ свидетельствует о полной азимутальной дезориентации базисных плоскостей углерода. Характер электронограмм, в полном соот- ветствии с рентгенографическими данными (6), подтверждает представление о аморфной природе углеродистого вещества частиц исходной сажи. Нормали базисных плоскостей достаточно строго располагаются в направлении диусов сферической частицы сажи, о чем свидетельствует радиальное рас- положение рядов базисных рефлексов на электронограммах отдельных участков частицы.

На рис. 3 весьма наглядно видно, что угловая дезориентация дугообраз- ных рефлексов электронограмм тем более, чем ближе область микродиф- фракционного исследования к центру сферической частицы. Это естественно, так как с приближением к центру частицы возрастает кривизна сферичес- ких слоев углерода. На этом примере мы видим, как можно «сферическую» структуру, неопределенную обычным методом «макродифракции», разложить на ряд косослойных текстур методом микродифракции.

Полученные данные исследования структуры частиц сажи согласуются с представлением о вероятном механизме их роста (7), согласно которому на верхность частиц ориентированно конденсируются ароматические синте- ческие продукты пиролиза газа, возможно, в виде зародышевых плоских углеродных сеток ароматического углерода с боковыми радикалами. Рост угле- родных сеток протекает в твердой фазе за счет процессов термической деструкции и синтеза в боковых радикалах. Эти процессы, как можно предполагать, приводят к образованию полимерной структуры углеродистого вещества частиц сажи в виде совокупности ориентированных ароматических углерод- ных сеток, пространственно сшитых через боковые радикалы. Сферическая форма сажевых частиц объясняется равномерностью осаждения углеродистого вещества из газовой фазы по всей поверхности частицы. Атомно-мо- кулярная структура частиц сажи подобна структуре блестящего углерода, которая отличается лишь симметрией упаковки плоских углеродных сеток (7). Как было показано ранее (8), в блестящем углероде, осаждающемся на стенках реакционного сосуда, наблюдается плоскостная упаковка угле- родных сеток под влиянием плоской подложки.

Микродифракция электронов повышенных скоростей открывает новые возможности детального изучения атомной структуры углерода. Высокая дифракционная способность сверхбыстрых электронов обеспечивает получение изображений и дифракционных картин от относительно крупных углеродных частиц, а уменьшение области микродифракции, также связанное с повышением скорости электронов, позволяет исследовать методом дифракции не только отдельные частицы, но и их внутреннюю мозаику.

Поступило
20 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 M. E. Haine, K. S. Page, R. J. Garbett, J. Appl. Phys., 21, 173 (1950).
- 2 М. Попов, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, № 4, 436 (1959); 23, № 4, 494 (1959); М. Попов, Б. Б. Звягин, Кристаллография, 3, № 6 (1958); Н. М. Попов, Б. Звягин, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, № 6 (1959).
- 3 Е. А. Леонтьев, М. Лукьянович, Б. С. Мильман, ДАН, 112, 461 (1957).
- 4 В. И. Касаточник, А. Т. Каверов, ДАН, 117, № 5 (1957).
- 5 В. И. Касаточкин, А. Т. Каверов, ДАН, 120, № 5 (1958).
- 6 J. Biscow, B. E. Wagge, J. Appl. Phys., 13, (1942).
- 7 В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 28 (1953).
- 8 G. Less, Monatsh. Chem., 76, 253 (1947).

Член-корреспондент АН СССР З. С. РОГИНСКИЙ и Ю. Е. СИНЯК

АДСОРБЦИОННАЯ ГАЗОВАЯ РАДИОГРАФИЯ
И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К ИЗУЧЕНИЮ ПРОМОТИРОВАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ, АММИАЧНОГО СИНТЕЗА

Радиография нашла широкое применение в различных областях науки (1-4), но пока нам неизвестно ни одной работы с применением этого наглядного и прямого метода в катализе.

В этом сообщении излагаются краткие данные радиографического изучения промышленного катализатора синтеза аммиака. Применению обычной радиографии в этом случае препятствует отсутствие у химических элементов, вводимых в качестве промоторов или образующих катализатор, удобных радиоактивных изотопов. Так, Al^{29} мало доступен и имеет слишком малый период полураспада ($\tau_{1/2} = 6,5$ мин.); K^{40} , имеющий $\tau_{1/2} = 1,3 \cdot 10^9$ лет, также мало пригоден. При продолжительности процесса приготовления промотированных катализаторов также неудобен и K^{42} ($\tau_{1/2} = 12,4$ час, $E_\beta = 1,1$ Мэв). Изучение Fe^{55} или Fe^{59} , состоящее из электронов, внутренней конверсии и γ -лучей с энергией 1,2 Мэв, трудно применить для целей радиографии, принимая во внимание значительные объемные искажения γ -излучения. Из компонентов реакции синтеза аммиака N_2 не имеет изотопов, удобных для радиографических измерений. Поэтому нами был разработан новый метод * адсорбционной газовой радиографии. Ее принцип заключается в получении радиограмм при помощи фотографирования в излучении радиоизотопов элементов, взятых в виде простых тел или химических соединений и адсорбированных на поверхности изучаемого твердого тела. Применение радиоизотопов различной радиоактивности и с различными свойствами на изображении можно заметить эти особенности.

Преимуществом газовой адсорбционной радиографии является возможность исследования топографии элементов, вообще не имеющих радиоактивных изотопов. Кроме того возможны вариации в широких пределах размеров и физико-химических свойств молекул, служащих источником радиации и полное устранение объемных эффектов. Авторадиографируемое вещество вводится в готовый препарат как взятый изолированно, так и во время течения или иного процесса. Время, требующееся для введения изотопной метки, уменьшается по сравнению с обычной радиографией, что особенно существенно для применения короткоживущих изотопов. Просто осуществляется проведение повторных опытов с одним и тем же образцом, но с разными радиоактивными сорбтивами.

В катализе адсорбционная газовая радиография перспективна для изучения характера распределения промотирующих добавок, для исследования топографии отравления катализитических и адсорбционных процессов, топографии каталитически активных центров и т. д.

Основным требованием адсорбционной газовой радиографии при исследовании распределения промоторов в катализаторе является применение радиоактивного газа, сорбирующегося преимущественно на исследуемом промотирующей добавке.

* Теория метода будет описана в другом месте.

В катализаторах аммиачного синтеза основным промотором служит вводимая в плав окись калия. Индикаторным газом для исследования распределения щелочного промотора может быть любой газ кислотного характера. Мы воспользовались C^{14}O_2 . Достоинством выбранного радиоактивного изотопа является мягкость β -излучения C^{14} , недостатком — большой период полураспада ($\tau_{1/2} = 5570$ лет).

Экспериментальная часть

Для изучения характера распределения щелочного промотора в аммиачном катализаторе применяли промышленный образец, содержащий 2% K_2O и 5% Al_2O_3 . Катализатор был исследован в восстановленном и невосстановленном состояниях. Предварительно приготовленные шлифы помещались в реакционный сосуд вакуумной установки (рис. 1), где в этих образцах производилась хемосорбция CO_2 , меченой C^{14} .

Из ранее полученных данных известно, что CO_2 хемосорбируется исключительно частками щелочного промотора (1) и не десорбируется в атмосфере азота, аргона или водорода при комнатной температуре (8). Поэтому все операции по выгрузке шлифов и экспонированию велись в атмосфере очищенного азота. Для предохранения фотопластинки от побочных взаимодействий со шлифом во время экспозиции, последний покрывали тонким слоем коллоидия и помещали в эксикатор. Ввиду большого периода полураспада время экспонирования достигало нескольких суток. Его можно было уменьшить применением специальных фотопластинок *.

Результаты, полученные для невосстановленной Fe_3O_4 с добавками приведены на рис. 2. Рис. 2а представляет оптическую микрофотографию на трахении; рис. 2б — радиограмму того же образца, рис. 2в — радиограмму другого образца при близком увеличении. На снимках 2б и 2в белые части соответствуют щелочи, темные — поверхности железа или окиси люминия. Обращает на себя внимание резкое различие оптического и радиографического снимков одного и того же образца (рис. 2а и 2б) и неоднородность распределения щелочного промотора по зерну катализатора. На радиограммах отчетливо видны зоны, где совершенно нет щелочи, и участки, характеризующиеся значительной концентрацией щелочной добавки. Возможно, что окись калия в виде какого-то его соединения образует отдельную фазу.

На рис. 3 приведены микрофотография (а) и радиограмма (б) восстановленного образца. Легко видеть, что оптический снимок 3а меньше отличается от 3б, чем 2а от 2б. Это показывает, что во время восстановления произошло существенное изменение топографии распределения щелочи в образце. Методом адсорбционной газовой радиографии можно также определять распределение Al_2O_3 и структуру Fe.

В литературе имеется ряд попыток использовать для целей радиографии поверхности процессы. Так, Рабинович (5) описал применение йодистого миала, меченого J^{131} , адсорбированного из растворов, для изучения метал-

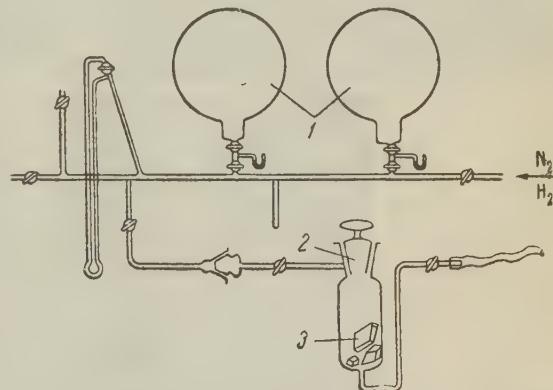


Рис. 1. Схема вакуумной установки для адсорбционной газовой радиографии. 1 — емкости для C^{14}O_2 ; 2 — реактор для шлифов катализаторов 3

* Пока применялись фотопластинки «спектрографические, тип 1».

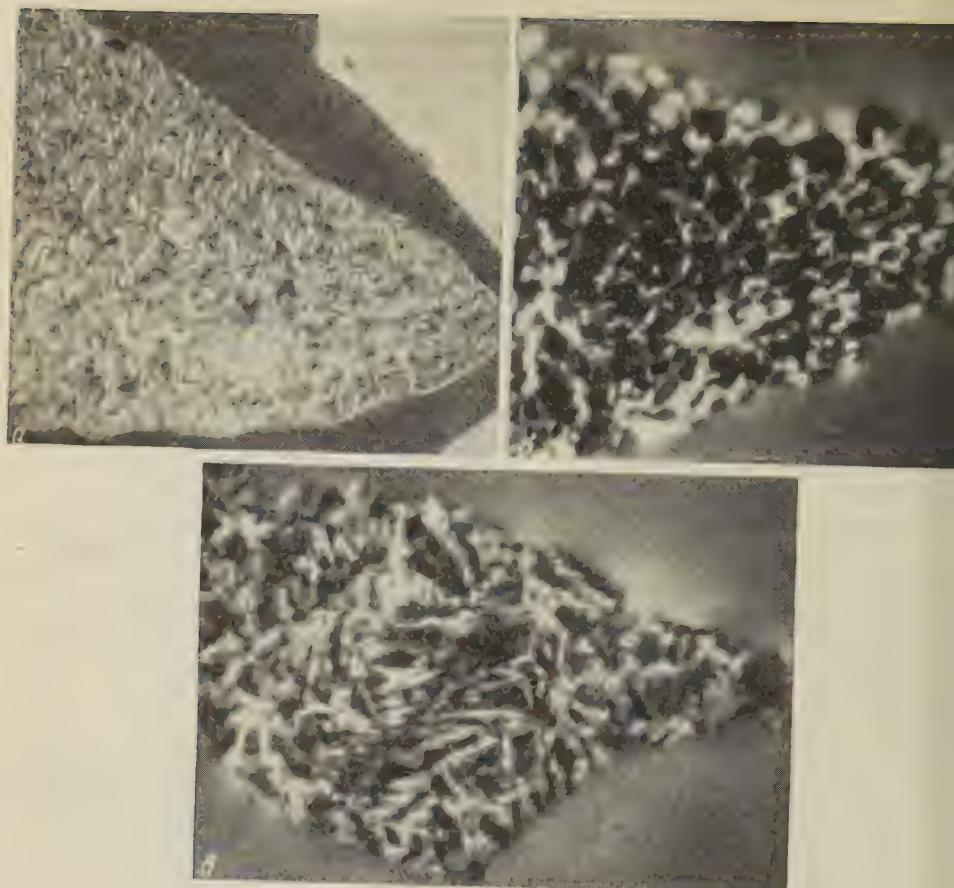


Рис. 2

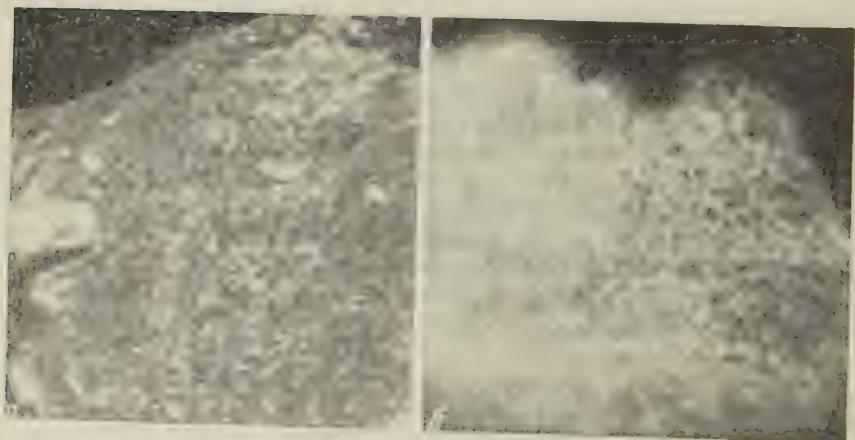


Рис. 3

лов и сплавов. В этом случае происходила не адсорбция, а поверхностный химический процесс, распространяющийся в глубь зерна. Томпсон и др. (1) использовали для радиографии соединения, образующиеся на поверхности в виде особых толстых слоев при проведении газовых химических реакций с твердым телом. Адсорбцию авторы рассматривали как побочный нежела-

льный фактор. В нашем случае дополнительно проведенные адсорбционные измерения дают возможность рассматривать адсорбцию CO_2 как поверхностный процесс, без проникновения в объем зерна, что является основным словием адсорбционной газовой радиографии, основная идея которой заключается в использовании особенностей физической и химической адсорбции с вариациями заполнения как ниже монослоя, так и в области многоподвойной адсорбции и капиллярной конденсации.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
31 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. Хан, Прикладная радиохимия, 1947. ² Радиография, сборн. статей, ИЛ, 1952. Применение радиоактивных изотопов в металлургии, сборн. XXXIV, Инст. стали им. Сталина, 1955. ⁴ Б. П. Брук, Радиоактивные изотопы в металлургии и металловедении сварки, 1959. ⁵ E. Rabnowicz, Nature, 170, 1029 (1952). ⁶ В. А. Томпсон, С. В. Мирху, Intern. J. Appl. Rad. and Isotop., 1, 37 (1959). ⁷ S. Вгинег, Р. Н. Эттетт, J. Am. Chem. Soc., 7, 1732 (1940). ⁸ Ю. Е. Синяк, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, ДАН, 118, 727 (1958).

П. Д. АСТАПЕНКО

О РЕЖИМЕ ВЕТРА И ТЕМПЕРАТУРЫ В НИЖНЕЙ СТРАТОСФЕРЕ НАД АНТАРКТИКОЙ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 10 VI 1959)

Общеизвестный факт больших сезонных колебаний температуры на высотах 20—25 км над районом Южного географического полюса за период МГП получил полное подтверждение, а зарегистрированные абсолютные значения температуры превзошли ожидания: минимальная температура в стратосфере над полюсом (-93°) отмечена 17 VII 1958 г. на уровне поверхностей 25 и 30 мбар (приблизительная высота 25—23 км), а максимальная (-1°) 24 X того же года

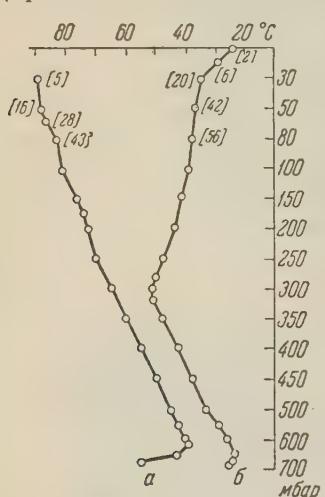


Рис. 1. Средняя месячная температура над станцией Южный Полюс в июле (a) и январе (b) 1958 г. В скобках указано число радиозондов, достигших данной высоты

широтами, хотя здесь, где наблюдалась минимально низкие значения температуры (кстати сказать, в стратосфере и у земли, в центральной части континента, зафиксирована приблизительно одна и та же минимальная температура, около -90°).

Как видно из рис. 2, циркуляция воздуха в самой нижней стратосфере, вблизи поверхности 200 мбар, во все сезоны года носит характер циклонического вихря (иногда нескольких), с центром над приполярным плато, но не над самым географическим полюсом: зимой центр депрессии располагается обычно над западной половиной плато, летом — смещен в сторону шельфа Росса, но может оказаться и над другими районами, примыкающими

на уровне поверхности 5 мбар. Для уровней 25—30 мбар максимальные значения температуры оказались в пределах от -20 до -25° , и, таким образом, амплитуда сезонных изменений температуры над Южным полюсом достигла 70° . Заметим, что, как видно из рис. 1, даже для средних месячных значений температуры на этой высоте сезонная разница оказалась равной 55° , что почти вдвое превосходит сезонные различия в температуре у поверхности земли и вчетверо — в средней тропосфере, на высоте 4—5 км.

Очевидно, что такие резкие сезонные изменения режима температуры в стратосфере над Антарктикой не могут не сказаться на условиях циркуляции воздуха на этих высотах, существенно различных зимой и летом. Если для нижних слоев атмосферы приполярное плато и антарктический континент в целом круглый год остаются источником холода и горизонтальный градиент температуры в тропосфере все время не изменяет своего направления, то в стратосфере картина принципиально иная: летом верхние слои воздуха над Антарктидой оказываются теплее, чем над умеренными и низкими

олюсу (как, например, в апреле). Результирующий ветер над станцией Ундсен на уровне поверхности 200 мбар обычно около 30 км/час, редко — 50 км/час, а направление в холодное полугодие — западное, 20—40°, с. со стороны моря Уэдделла, из Атлантического океана. В летние месяцы на этом уровне чаще можно наблюдать тихоокеанские ветры, но и вообще в этом воздушные потоки над центральными районами Антарктики неустой-

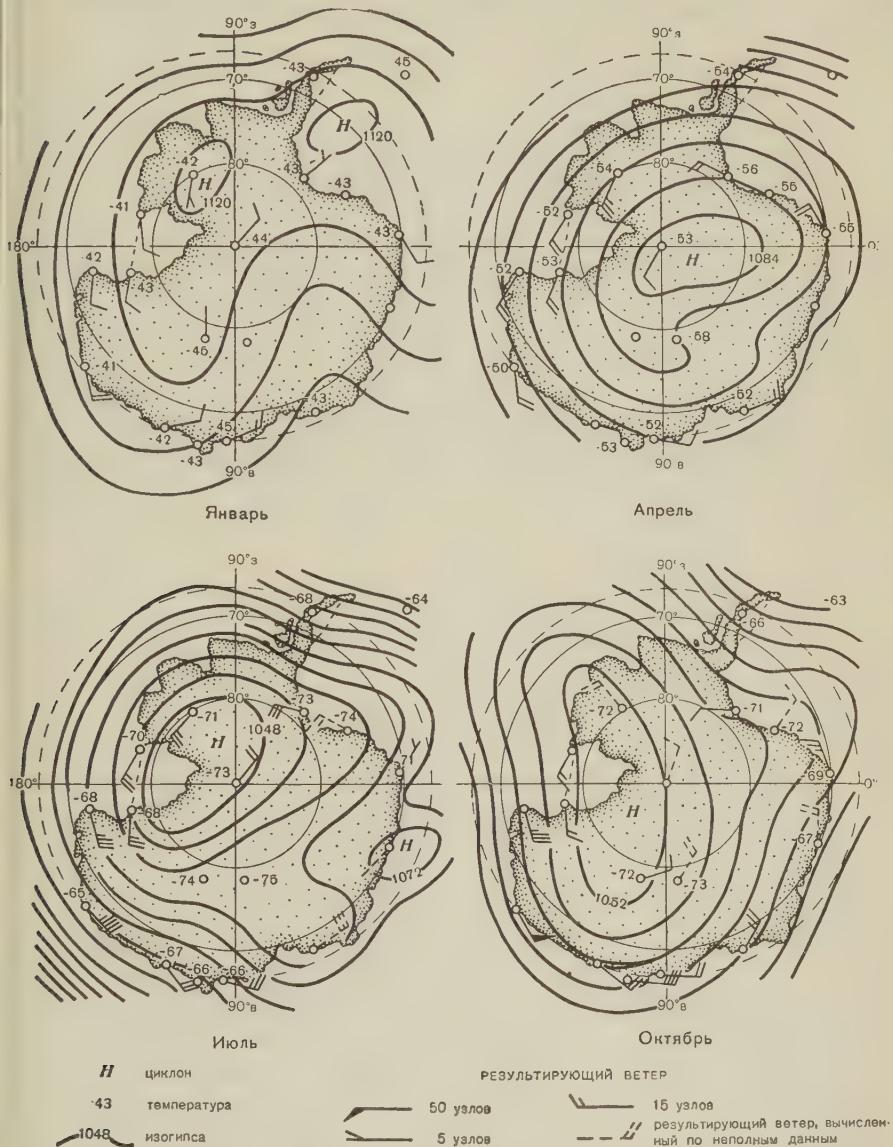


Рис. 2. Циркуляция и режим температуры на уровне изобарической поверхности 200 мбар над Антарктикой в разные сезоны 1958 г.

вы по направлению, что полностью отвечает состоянию температурного поля в это время года. Горизонтальные градиенты температуры в стратосфере над Антарктикой очень малы, лишь на несколько градусов атлантический и индийский секторы оказываются теплее тихоокеанского сектора.

Если мы обратимся к более высоким уровням, представленным картами 50 мбар (рис. 3), то обнаружим, что здесь уже нет циклонического вихря над Антарктикой круглый год, как это наблюдалось в самой нижней стратосфере; в декабре и январе различия в высоте поверхности 50 мбар над отдель-

ными антарктическими станциями настолько незначительны, что практически трудно обнаружить какую-либо закономерность в наклоне этой поверхности. Скорости последних над большинством станций летом ма (10—15 км/час).

Скорость ветра весной и осенью над Антарктикой заметно возрастает по сравнению с летом, лишь только в центре депрессии она остается небольшой, а на периферии скорость ветра даже на средних месячных картах

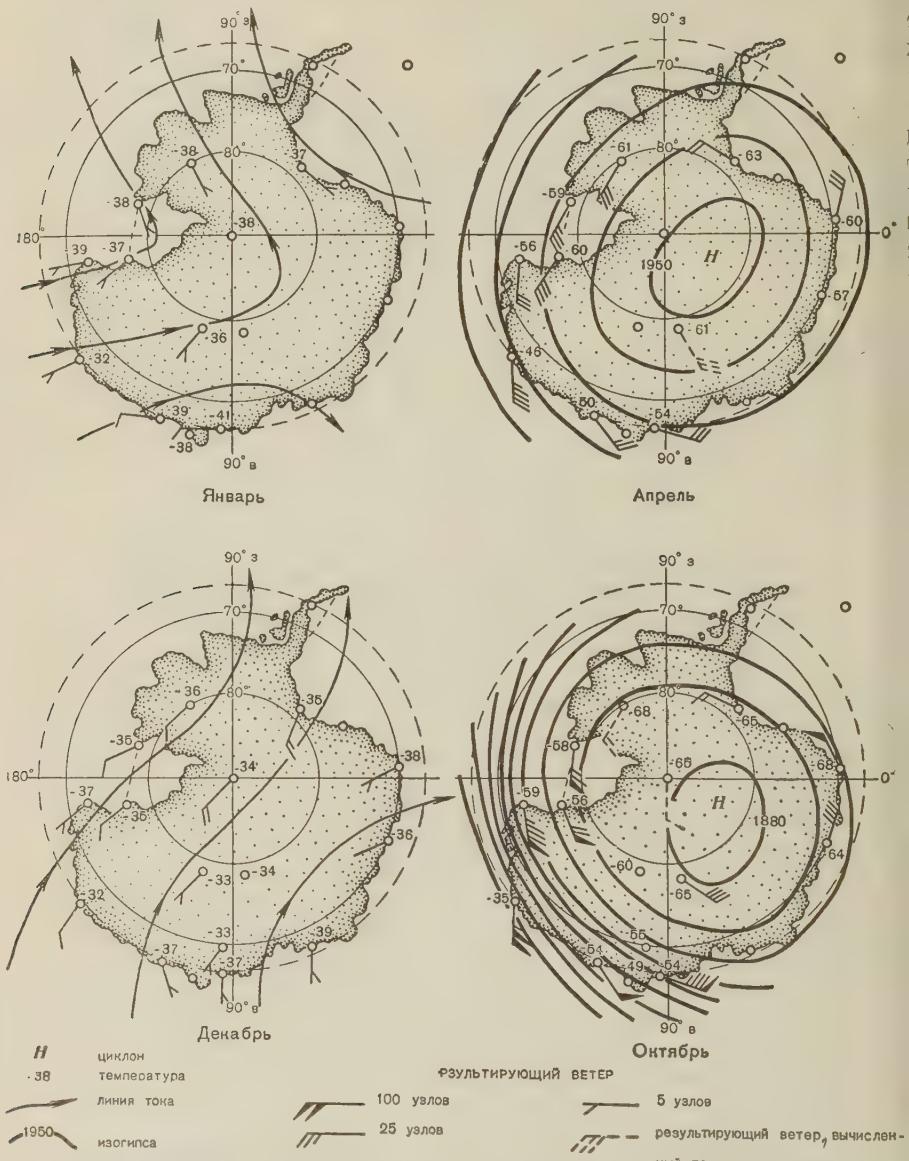


Рис. 3. Циркуляция и режим температуры на уровне изобарической поверхности 50 мбар над Антарктикой в разные сезоны 1958 г.

превышает 100 км/час; над отдельными станциями в холодном полугодии она часто достигает значений 250 км/час, а иногда даже 500 км/час (например, станция Дюрвиль на побережье Земли Адели 18 IX 1958 г.).

Сильные западные ветры на больших высотах или стратосферное струйное течение, опоясывающее антарктический континент, носит сезонный характер. Оно возникает осенью, в марте, когда атмосфера над полярным плато охлаждается и межширотный градиент температуры становится значительным.

ельным. Зимой, по мере возрастания различий в температуре атмосферы над антарктическим континентом и океанами умеренных широт, интенсивность струйного течения возрастает, достигая максимума весной, в октябре, моменту возвращения солнца и связанного с ним быстрого, но происходящего не одновременно на всех широтах потепления атмосферы, не успевающего к тому времени охватить район приполярного плато. В ноябре, наступает уменьшение скорости ветра, обусловленное постепенным нагреванием воздуха над центральными районами антарктического континента и, так, следствие этого — уменьшением значений межширотных градиентов температуры.

Интересно отметить, что зимний стратосферный циклонический вихрь над Антарктидой, являясь достаточно симметричным по отношению к очагу холода в стратосфере над континентом, имеет центр не над географическим полюсом, а примерно над Полюсом Недоступности, т. е. над центром континента. Это говорит о том, что на этой высоте циркуляционный и температурный режим в атмосфере в значительной мере зависит от подстилающей поверхности, влияние которой дает себя знать сильнее, чем влияние астрономического положения солнца. По-видимому, выше поверхности 50 мбар преобладающее влияние подстилающей поверхности не будет столь очевидным или вообще станет незаметным, поскольку уже на этом уровне средние месячные температуры в районе географического полюса такие же, как и в ближайшей к Полюсу Недоступности станции Советская, хотя на нижележащих уровнях они были несколько выше. Это легко обнаружить при рассмотрении табл. 1, в которой приводятся значения средней месячной темпе-

Таблица 1

Средняя месячная температура над Антарктикой на уровне поверхностей 200 и 50 мбар в 1958 г. в градусах Цельсия

Название и координаты станции	200 мбар				50 мбар			
	январь	апрель	июль	октябрь	декабрь	январь	апрель	октябрь
Лэнли, 52° ю. ш., 58° в. д.	-52,5	-53,5	-57,7	-60,2	—	—	—	—
Фрекадас, 61° ю. ш., 45° в. д.	-44,7	—	-64,2	-63,4	—	—	—	—
Кисептион, 64° ю. ш., 64° в. д.	-42,8	-53,7	-68,5	-65,7	—	—	—	—
Фаллелей-Бей, 76° ю. ш., 27° з. д.	-42,7	-55,0	-74,5	-71,8	—	—	—	—
Ллесворс, 78° ю. ш., 41° з. д.	-43,0	-55,6	-72,9	-70,7	-34,8	-36,8	-63,0	-64,8
Южный Полюс, 90° ю. ш.,	-44,0	-52,9	-73,0	-72,8	-34,8	-36,8	—	-65,3
Советская, 78° ю. ш., 88° в. д.	-45,1	-58,5	-75,4	-72,6	-34,5	—	-61,0	-65,3
Фак-Мёрдо, 78° ю. ш., 167° в. д.	-43,3	-53,0	-68,2	-66,2	-35,0	-37,2	-60,0	-56,3
Фаллет, 72° ю. ш., 170° в. д.	-41,8	-51,5	-67,8	-61,2	-36,7	-38,6	-56,0	-58,9
Юрвиль, 67° ю. ш., 140° в. д.	-40,9	-50,5	-65,2	-59,3	-32,5	-32,2	-46,0	-35,0
Кемпбелл, 53° ю. ш., 169° в. д.	-49,3	-52,3	-59,5	-53,0	—	—	—	—

Примечание. Для уровня 50 мбар данные за июль отсутствуют. Поскольку на этой поверхности нет данных по ст. Советская и ряду других за январь, взяты полностью данные за декабрь.

туры для уровней 200 и 50 мбар для группы станций, расположенных вдоль линии, идущей через Южный полюс от Фальклендских островов до Кэмпбэла в Тихом океане. Эта же таблица позволяет судить о различиях температурном режиме стратосферы над высокими и умеренными широтами южного полушария, о которых речь шла выше.

Арктический и Антарктический
научно-исследовательский институт

Поступило
9 VI 1959

К. К. ВОТИНЦЕВ

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОД р. СЕЛЕНГИ В оз. БАЙКАЛ
В ЛЕТНЕ-ОСЕННИЙ ПЕРИОД

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 20 VII 1959)

Как известно, главнейшим притоком оз. Байкал является р. Селенга. Ее годовой водный сток (около 30 км³) составляет половину всего поверхностного речного стока в озере⁽³⁾. Ионный сток ее, как показывают произведенныес нами расчеты, достигает в среднем 3690 тыс. т в год, или 67,4% от общего годового ионного стока в озере. К этому следует прибавить 132 тыс. кремния и 220 тыс. т органического вещества, которые составляют, соответственно, 63,5 и 53,7% от годового стока этих компонентов в Байкал.

Понятно, что р. Селенга должна оказывать немаловажное влияние на химический состав воды и гидрохимический режим не только непосредственно прилегающего к ее дельте участка Селенгинского мелководья, но на значительно большую акваторию озера. К сожалению, вопрос о влиянии р. Селенги на Байкал остается до сих пор совершенно неизученным.

Начиная с июня 1958 г. Байкальская лимнологическая станция АН СССР организовала систематические гидрохимические и планктонологические исследования района Селенгинского мелководья и прилегающих к нему участков открытого Байкала.

Исследования велись путем систематически повторяемых гидрохимических съемок Байкала на участке от р. Голоустной — Посольского Сора на юге, до губы Анги — мыса Облом, на севере. Главное внимание сосредоточивалось при этом на восточной половине озера. Пробы воды для исследования отбирались на обычных гидрологических горизонтах (поверхность глубина 5; 10; 25; 50 и 100 м) в районах с большими глубинами озера до глубины 100 м, в районах с меньшими глубинами — от поверхности до дна. В дельтовых протоках р. Селенги брались только поверхностные пробы.

Воды р. Селенги и оз. Байкал относятся к первому типу гидрокарбонатных вод группы кальция по классификации О. А. Алекина^(1, 2, 4). Однако они заметно разнятся по абсолютным величинам содержания таких компонентов, как кремний, гидрокарбонаты, кальций и окисляемость.

Учитывая, с одной стороны, что содержание основных компонентов ионного состава байкальских вод не претерпевает сколько-нибудь заметных изменений ни в пространственном распространении (по глубинам и акватории озера), ни во времени⁽⁴⁾ и что, с другой стороны, в водах р. Селенги, напротив, имеют место значительные сезонные изменения ионного состава вод, приводящие в период паводков к снижению концентраций отдельных ионов до величин, близких к байкальским⁽²⁾, мы для суждения о распространении селенгинских вод в Байкале остановили свой выбор на определении только двух компонентов — гидрокарбонатов и кремния, как наиболее простом и достаточно точном. Определения велись обычными методами кремний — колориметрически, по Винклеру, гидрокарбонаты — титрованием 100 мл воды 0,4 N раствором соляной кислоты с метилоранжем до стандартного оттенка по фосфатному буферу.

Всего за период исследований проведено 11 гидрохимических съемок с отбором свыше 1200 проб воды.

Результаты исследований, частично представленные в табл. 1 и на рис. 1, показывают, что в летний период (конец июня — август) воды р. Селенги, ступая в Байкал, распространяются по поверхности озера, постепенно смешиваясь с байкальской водой. Мощность слоя смешанных вод, в котором возможно уловить химическими методами примесь вод Селенги, не превышает обычно 5—10 м. Глубже залегают уже чистые байкальские воды.

Таблица 1

Распределение кремния и гидрокарбонатов в водах оз. Байкал на разрезе пос. Харауз — мыс Красный Яр в 1958 г. (в миллиграммах на литр)

дата	Глубина от берега проб, м	Протока Харауз	Оз. Байкал							Примечание						
			0,5—1,0 км*		1,5 км		3,0 км		8,0 км							
			Si	HCO ₃ ⁻	Si	HCO ₃ ⁻	Si	HCO ₃ ⁻	Si	HCO ₃ ⁻						
30 VI	0	3,6	97,6	—	—	3,6	100,8	1,2	67,1	1,5	67,1	1,1	65,9	1,1	66,4	Слабый ветер переменных направлений
	5	—	—	—	—	3,6	68,3	1,2	67,1	1,9	69,5	1,1	65,9	—	—	
	10	—	—	—	—	—	—	1,3	67,8	1,3	67,1	1,1	65,9	—	—	
	25	—	—	—	—	—	—	1,3	68,3	—	—	1,1	66,6	—	—	
	50	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1	67,1	1,2	65,9	1,4	67,6	
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1	65,9	—	—	
6 VII	0	4,6	79,3	4,6	78,1	4,7	75,6	2,4	67,1	1,4	67,1	1,3	65,9	1,3	65,9	Слабый северный ветер (2—3 м/сек)
	5	—	—	1,5	66,6	1,6	67,1	1,5	66,6	1,2	66,6	1,3	65,9	—	—	
	10	—	—	—	—	1,5	65,9	1,3	67,1	1,2	65,9	1,3	65,9	—	—	
	25	—	—	—	—	—	—	1,4	65,9	1,2	66,6	1,2	65,9	—	—	
	50	—	—	—	—	—	—	1,4	65,9	1,2	65,4	1,2	65,9	1,3	65,9	
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	65,9	—	—	
VIII	0	2,6	95,2	2,9	87,3	2,3	76,9	2,3	73,2	1,6	68,3	1,3	68,3	1,3	65,9	Штиль
	5	—	—	2,9	76,9	2,3	73,2	2,3	72,0	1,3	65,9	1,2	66,6	1,3	65,9	
	10	—	—	—	—	1,3	67,1	1,0	63,4	1,3	67,1	1,2	65,9	1,3	65,9	
	25	—	—	—	—	—	—	1,0	65,9	1,3	66,4	1,2	64,7	1,2	65,9	
	50	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	65,9	1,2	65,9	1,2	65,9	
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,2	65,9	—	—	
11 IX	0	4,8	92,7	4,2	92,2	2,1	90,3	1,2	72,0	1,1	63,4	1,1	64,7	1,0	65,9	Слабый северо-западный ветер (1—3 м/сек)
	5	—	—	4,2	93,2	1,8	75,6	1,0	65,9	1,1	64,7	1,1	64,7	—	—	
	10	—	—	—	—	—	—	1,0	65,9	1,1	64,2	1,2	64,7	—	—	
	25	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1	64,7	1,0	65,9	—	—	
	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	64,2	1,0	64,7	
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	64,7	—	—	
26 X	0	5,6	104,9	—	—	5,6	101,3	1,1	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	Слабый ветер (2—3 м/сек) переменных направлений, временами штиль
	5	—	—	—	—	4,3	96,4	1,1	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	
	10	—	—	—	—	—	—	1,1	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	
	25	—	—	—	—	—	—	1,3	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	
	50	—	—	—	—	—	—	—	—	1,3	65,9	1,1	65,9	1,1	65,9	
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1	65,9	—	—	
6 XII	0	—	—	—	—	1,3	69,5	1,3	65,9	1,3	65,9	1,2	64,7	1,3	64,7	Ветер переменных направлений до 7—8 м/сек
	5	—	—	—	—	1,3	68,3	1,3	65,9	1,2	65,9	1,2	64,7	1,3	64,7	
	10	—	—	—	—	—	—	1,3	65,9	1,2	65,9	1,2	64,7	1,3	64,7	
	25	—	—	—	—	—	—	—	1,3	65,9	1,3	64,7	1,3	64,7		
	50	—	—	—	—	—	—	—	1,3	65,9	1,3	64,7	1,3	65,9		
	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,3	64,7	—	—		

* Указано расстояние от восточного берега.

В отдельных случаях нам приходилось обнаруживать пятна «селенгинских» вод погребенными на относительно большие глубины озера (порядка 25—30 м). Причины этого явления остаются не совсем ясными. Вероятнее всего, огружение селенгинских вод в Байкале связано с ветровой циркуляцией озера.

Распространение селенгинских вод в поверхностных слоях воды Байкала одержано в летний период большим пространственным изменениям, зависящим от направления и силы ветров. Грубо приближенно границу распространения вод р. Селенги в Байкале можно проследить визуально по границе цвета и прозрачности. Обычно мутные желтовато-коричневатые воды Селенги опоясывают ее придельтовое пространство полосой до 1,5—2,0 км в ширину, четко отделяясь от голубоватых или зеленоватых (иногда даже мутных) вод Байкала. Различия химизма вод в зоне стыка бывают особенно значительными. Так, например, 9 IX 1958 г. в 1 км от мыса Облом одержание гидрокарбонатов в поверхностном слое мутной желтоватой воды

было 90,3 мг/л и кремния 3,77 мг/л. В 100 м далее от берега в мутной зеленой воде содержание этих компонентов падало, соответственно, до 75 и 1,92 мг/л. 11 IX в 3 км от протоки Харауз в таких же условиях гидрокарбонаты и кремний распределялись, соответственно, следующим образом: 89 и 72 мг/л и 1,77 и 1,20 мг/л и т. д.

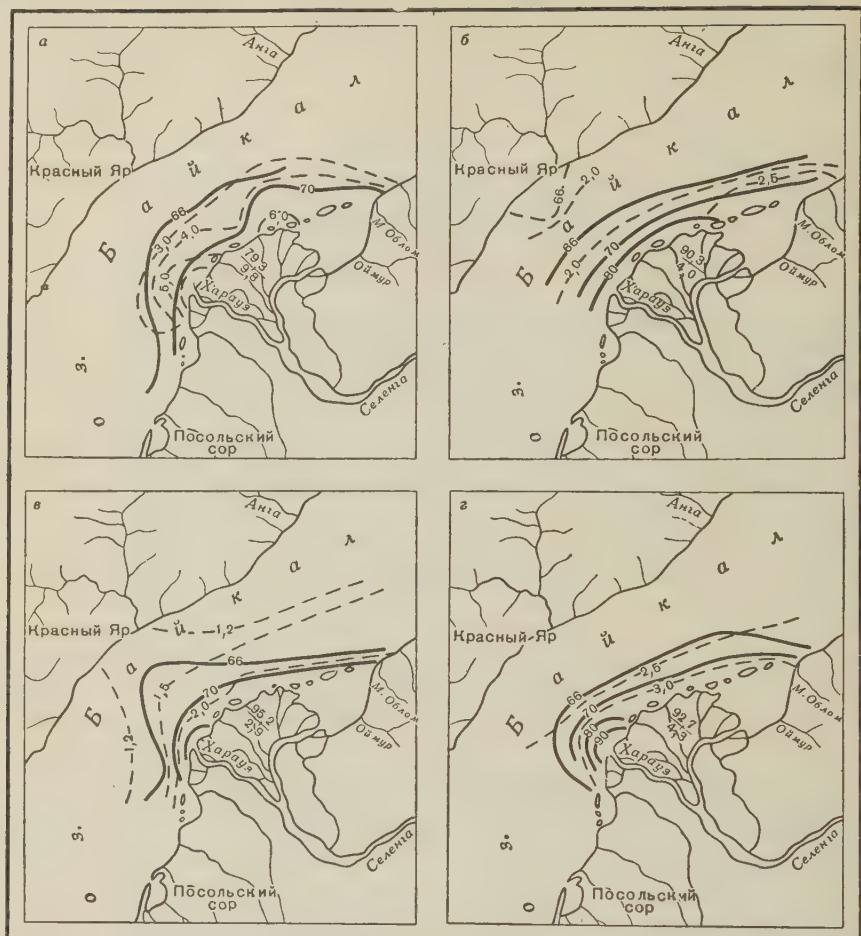


Рис. 1. Границы распространения смешанных вод в оз. Байкал при ветрах разного направления. *а* — 16—18 VII; слабый (2—3 м/сек) юго-западный ветер; *б* — 7—9 VIII; северо-восточный ветер переменной силы (до 4—5 м/сек), временами штиль; *в* — 16—21 VIII; штиль после сильного северо-восточного ветра; *г* — 9—11 IX; слабый северо-западный ветер (1—3 м/сек). Сплошные линии — изоконцентраты гидрокарбонатов; прерывистые — то же, кремния. Цифры в виде дробей — содержание гидрокарбонатов (над чертой) и кремния (под чертой) в водах дельтовых проток р. Селенги. Все концентрации даны в миллиграммах на литр

Изучение горизонтального распределения отдельных химических компонентов в водах Байкала позволяет проследить распространение селенгинских вод значительно дальше.

В штилевую погоду воды р. Селенги разливаются широким потоком, выходя далеко за пределы Селенгинского мелководья. При этом в районе протоки Харауз — самой крупной дельтовой протоки Селенги — поток селенгинских вод пересекает озеро, достигая его западного берега. Под влиянием предшествующих периоду исследований ветров границы распространения смешанных вод могут заметно смещаться, то отклоняясь на юго-запад, то, напротив, отходя к северо-востоку. Так, например, 16—17 VIII после сильного северо-восточного ветра северная граница смешанных вод оказа-

сь смешанной к югу и прижатой в районе мыса Облом к восточному берегу озера (рис. 1 в).

Северо-восточные ветры (верховик, баргузин) вначале сминают пересекающий Байкал язык смешанных вод в центральных, наиболее удаленных берегов, районах озера, оставляя их небольшое пятно под западным берегом и прижимая поступающие в Байкал речные воды к восточному берегу (рис. 1 б). Основная масса смешанных вод из приселенгинского района Байкала, вероятно, оттесняется при этом в юго-западном направлении. В дальнейшем пятно смешанных вод у западного берега рассеивается, положение их у восточного берега суживается, вытягиваясь более или менее далеко к юго-западу от дельты реки. Вполне возможно, что при длительных ветрах северо-восточного направления сгоняемые из приселенгинского района смешанные воды достигают западных берегов Байкала в районе пос. Большие Коты — пос. Лиственичное, чему способствуют и постоянно направление от дельты Селенги поперек Байкала и далее вдоль западного его побережья течения (Б. А. Помыткин, личное сообщение).

Ветры северного и северо-западного направлений также прижимают смешанные воды к восточному берегу озера, оттесняя их к югу и востоку (рис. 1 г). При этом, в зависимости от силы и продолжительности ветра, положение смешанных вод меняет свою ширину.

Наконец, влияние ветров юго-западного направления (култук) аналогично воздействию верховиков, с той разницей, что после прорыва пересекающего Байкал языка смешанных вод последние оттесняются к северо-востоку от дельты реки (рис. 1 а).

Необходимо подчеркнуть, что описываемое нами распространение селенгинских вод в Байкале в летний период основано на изучении горизонтального распределения только двух компонентов — гидрокарбонатов и кремния. Как и следовало ожидать, эти компоненты позволяют судить о распределении смешанных вод далеко не равнозначно. Как видно из рис. 1, область повышенного содержания гидрокарбонатов занимает меньшую площадь акватории озера. Акватория повышенного содержания кремния оказывается обычно значительно большей, что объясняется относительно большей разницей в содержании этого компонента в водах Селенги и Байкала, по сравнению с гидрокарбонатами.

В середине сентября, когда температура воды на поверхности Байкала понизилась с температурой воды р. Селенги, существенных изменений распределения селенгинских вод по вертикали не произошло. Они по-прежнему распространялись по поверхности озера (табл. 1).

К концу сентября — середине октября температура селенгинских вод на поверхности упала до 5,0—4,8°, в то время как температура байкальских вод на поверхности достигала еще 6,3—9,4°. Можно было ожидать, что воды Селенги, как более плотные будут теперь распространяться по дну озера. Однако они в этот период заполняли область прибрежного мелководья, за пределами которой прослеживались в придонной зоне озера лишь отдельными пятнами и на очень небольшом расстоянии. Вероятно, частые штормы способствовали интенсивному перемешиванию вод, быстро стирая различия в химическом составе.

Еще более ограниченный район занимали смешанные воды в последующий период (конец октября — декабрь). Усиленная ветровая циркуляция, сочетавшаяся с гомотермией способствовали хорошему смешению речных вод с озерными уже в непосредственной близости от устьев дельтовых проток Селенги.

Байкальская лимнологическая станция
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. А. Алекин, Общая гидрохимия, М., 1948. ² П. Ф. Бочкарев, Тр. кутск. гос. унив., сер. геогр., 24, в. 1 (1958). ³ Г. Ю. Верещагин, Байкал, Кутск, 1947. ⁴ К. К. Вотинцев, Изв. Сибирск. отд. АН СССР, № 2 (1958).

А. И. ГУСЕВ и А. С. ЗАПОРОЖЦЕВА

О СОСТАВЕ МЕЛОВЫХ ОСАДКОВ ЛЕНСКОГО
УГЛЕНОСНОГО БАССЕЙНА И ОСОБЕННОСТЯХ ИХ НАКОПЛЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 8 XII 1959)

Работы последних лет выявили циклическое строение меловых угленосных отложений Ленского бассейна, особенно отчетливо выраженное в северной части его. Нижняя, безугольная, часть каждого цикла представлена преимущественно песчаниками, а верхняя, угленосная, сложена ритмично переслаивающимися между собой песчаниками, алевролитами, аргиллитами и пластами угля.

Накопление этих отложений происходило в обширной равнине, которая с юга обрамлялась возвышеностями, расположенными в южной части Алданского щита, Станового хребта, Патомского нагорья. Западная часть равнинны терялась в пределах платформы, такой же плоской равнинны, но имеющей небольшие выступы. На самом севере бассейна границей служила береговая линия моря, которая то продвигалась к югу от современного берега моря Лаптевых, то уходила к северу. Восточная граница неизвестна. Она находилась где-то на востоке, далеко от современных выходов меловых отложений.

При накоплении осадков областью питания служили возвышенности, обрамлявшие равнину с юга, где распространены эпидотово-плагиоклазовые граниты, гнейсы и разного типа диафториты и другие породы, поставлявшие материал для отложений большой мощности, покрывавших огромную территорию.

Характерной особенностью равнинны накопления меловых отложений было прерывистое ее опускание, длившееся значительное время. Периоды крупных опусканий соответствовало накопление безугольных песчаниковых свит и горизонтов, а замедленные прогибания с остановками приводили к образованию угленосных свит и горизонтов.

Наименьшие мощности меловых отложений устанавливаются в приплатформенной части бассейна, где в силу стабильности тектонических условий накопление отложений шло медленно и относительно однообразно. Следом за более широкого развития меловых отложений на платформе наблюдаются во многих участках. К востоку, в сторону Верхоянской геосинклинали, мощность отложений постепенно увеличивается и появляется отчетливая дифференциация на угленосные и безугольные части разреза. Поднятия, которые произошли после складчатости в конце верхнемелового или третичного времени, а также более поздние привели к тому, что в восточных районах сохранились только самые низкие части меловых отложений.

Образование песчаниковых свит и горизонтов (мощностью 50—500 м) происходило в пресной среде, богатой бикарбонатами (аллювиальные бассейновые отложения). Для них характерен однообразный состав минеральных обломков на огромной территории (преобладают кислые плагиоклазы, меньше содержится кварца и еще меньше калиевых полевых шпатов, среди акцессорных минералов много граната, эпидота и присутствует сфе-

остоянными спутниками отложений служат обильные обрывки обугленых растений. Периодически появляются обломки из близкоразмываемых лизоэзеристых пород угленосных отложений, что, может быть, свидетельствует о некоторой разновременности колебательных движений в разных районах.

Интенсивное опускание, вызывавшее накопление песчаниковых свит горизонтов, сменилось отставанием, замедлением в этом процессе, возможным сопровождаемым нивелированием в области питания, что привело к появлению сети более мелких озер, которые при остановке движения мелели и болачивались. В это время происходило не поступление осадков из дальней области питания, а перераспределение материала из районов недавнего накопления, где он в значительной мере уже подвергался разрушению; тем в среде, богатой органическим веществом, шло дальнейшее изменениелагающих его компонентов (в отложениях увеличивается содержание кварца, уменьшается количество плагиоклазов и калиевых полевых шпатов, и почти исчезают эпидот и сфен).

Исследования показывают, что породы, слагающие нижние части разных склонов, тождественны, что также характерно и для верхних частей их.

Накопление отложений песчаниковых свит происходило в пресной, нейтральной или слабощелочной среде, образование же угленосных — в отчетливо более кислых условиях.

Неодинаковая среда осадконакопления безугольных и угленосных отложений (свит и горизонтов) привела к различному аутигенному минералообразованию в них. В угленосных отложениях широко распространены каолинит, гидрослюды, сидерит, присутствует кальцит и агрегаты брукита и чатаза. В безугольных в большем количестве присутствует кальцит (в концентрациях), хлорит и цеолиты и наблюдаются новообразования сфена, гидрослюды. Пирит в рассеянных зернах встречается в тех и других осадках.

Особенно широко на территории бассейна распространены отложения, содержащие ломонит (¹). Самые последние работы показали в ряде районов присутствие песчаников с эпидемином и эпидесмином с ломонитом. В нескольких участках в уплотненных песках был установлен гейланит и эпидесмин с гейланитом.

В разных районах — приплатформенных, близких к геосинклинальным переходным между ними — наблюдаются определенные различия в составе отложений. В районах, наиболее близких к геосинклинальным, мощность отложений наибольшая. Породы плотны; в безугольных частях разреза, цементе песчаников, среди прочих аутигенных минералов присутствует цеолит-ломонит, а в переслаивающихся с ними угленосных отложениях присутствуют угли паровично-жирной и газовой степени углефикации (рис. 1). В переходных районах мощности отложений уменьшаются (о чем указывалось и ранее (²)), породы не столь плотны, в цементе песчаников безугольных свит кроме ломонита присутствует другой кальциевый цеолит — эпидесмин или только один эпидесмин. Угли угленосных свит этих районов длиннопламенные или близкие к ним. В приплатформенных районах мощность отложений очень мала, породы рыхлы, цеолиты в них чаще не обнаруживаются, а угли представлены бурыми разностями. Но в некоторых районах, в уплотненных песках, присутствует цеолит гейланит. В нижних частях отложений этого района кроме гейланита был обнаружен эпидесмин, который в самом основании отложений превалирует. Угли, встречающиеся в отложениях, непосредственно подстилающих пески с эпидесмином, представлены разностями, переходными от бурых к длиннопламенным.

Таким образом, породы с ломонитом естественны для районов наибольшего прогибания, где осадки быстро перекрывались новыми отложениями, где восстановленность среды осадкообразования была отчетливой, где разнивались угли наибольшей степени восстановленности с наиболее низким зольным весом (1,26—1,22), с наиболее высоким содержанием водорода (>6%), большим выходом смолы (>20%) и битума А (>10%).

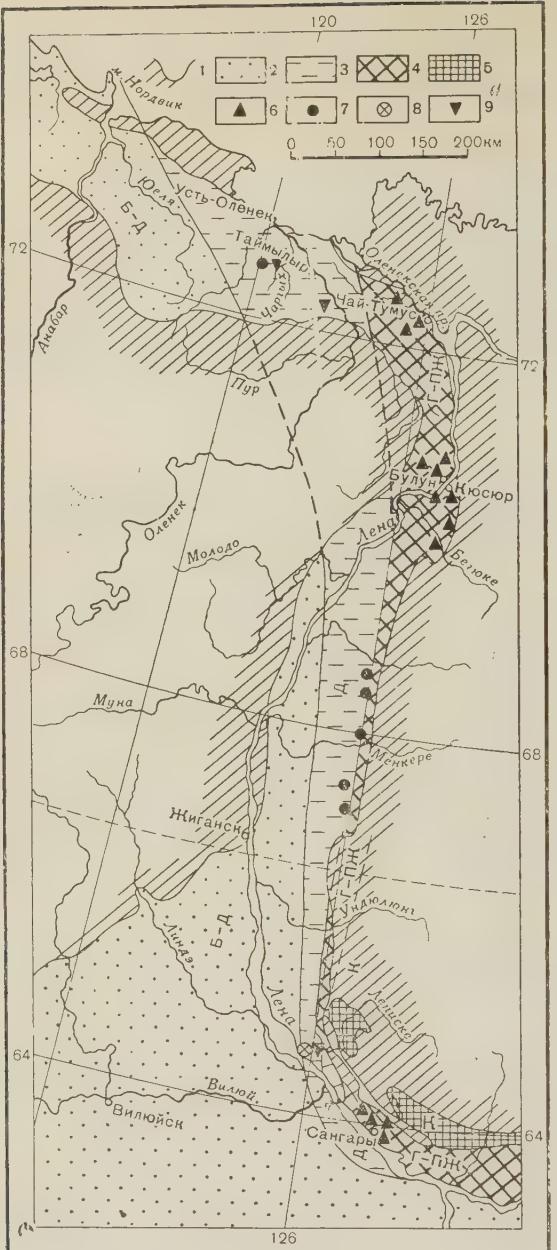


Рис. 1. Схематическая карта распространения типов углей и местонахождения цеолитов в меловых отложениях Ленского угленосного бассейна. 1 — границы распространения меловых отложений; 2—5 — зоны углей различных марок в меловых угленосных отложениях: 2 — угли переходного типа от бурых к длиннопламенным (Б — Д), 3 — длиннопламенные угли (Д), 4 — газовые и паровично-жирные угли (Г — ПЖ), 5 — коксовые угли (К); участки распространения песчаников с различными цеолитами: 6 — с большим количеством ломонитта, 7 — с эпидесмином, 8 — с эпидесмином и гейланитом, 9 — с малым количеством ломонитта

ки поступали с юга воды, уже значительно обогащенные органическим веществом, где среда накопления безугольных горизонтов и свит не была отч

Эпидесмин в песчаных районах, характеризующих значительным пребыванием, более медленным накоплением осадков, менее выдержанной восстановленностью среды осадконакопления, с которым связаны длиннопламенные и близкие к ним угли меньшей степени восстановленности. В них падает содержание водорода (<6%), выход смолы (<12%) и битума (<5%), повышается удельный вес (1,35).

В областях с небольшими скоростями накопления осадков (платформенные условия), где не были устойчивыми восстановительные условия, угли всюду характеризуются буроугольной степенью углефикации (удельный вес угля 1,47).

Для районов с распространением аутигенного ломонита намечается связь состава углей с большей или меньшей цеолитностью пород, вмещающих угленосные пачки.

Так, на Чай-Тумусском месторождении ломонит содержится в породах только в средних частях безугольных свит и горизонтов и в небольшом количестве; в Сангарском месторождении его значительно больше, и он широко распространен по разрезу. Соответственно этим, при том же содержании водорода и смолы в клареновых углях эти месторождений количество битумов в 2—3 раза меньше на том месторождении, где меньше ломонита.

В самых северных северо-западных частях бассейна, куда периодиче

во нейтральной или щелочной, а приближалась к кислой, в породах некоторых свит исчезает цеолит, а вместо него появляется каолинит; с этими изменениями связаны бурье угли.

Размещение на территории бассейна углей неодинаковой степени углекислоты обычно объяснялось разной степенью метаморфизма.

Однако изложенный материал показывает, что в меловых отложениях Кунского угленосного бассейна угли разного типа приурочены к разным формациям, связанным с определенными тектоническими зонами. Колебательные движения в последних контролировали скорость накопления осадков, их мощность, физико-химическую среду осадкообразования. Процессы различных стадий диагенеза осадка⁽³⁾ и следующей за ними начальной стадии катагенеза⁽⁴⁾ приводили к возникновению в каждой зоне особого комплекса аутигенных минералов и углей определенной степени углефикации и сгустковности.

Особых исследований по выявлению всех намеченных в данной работе связей не проводилось, а высказанные соображения есть результат сопоставления вещественного состава мелевых отложений, изученных в отдельных яйонах, и качества залегающих в них углей. Специально проведенные работы по отложениям всего бассейна, вероятно, позволят выявить ряд новых связей между составом осадков, свойствами углей, тектоническими зонами, к которым они приурочены, и теми процессами, которые протекали после осадконакопления.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики
Ленинград

Поступило
7 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. С. Запорожцева, ДАН, 120, № 2 (1958). ² А. И. Гусев, Г. А. Ванов, Тр. Горно-геол. упр. Гл. упр. сев.-мор. пути, № 10 (1941). ³ Н. М. Стражов, Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3—4, Львов, 1956. ⁴ Н. М. Стражов, Н. В. Логвиненко, ДАН, 125, № 2 (1959).

В. А. ЗУБАКОВ

О НАЛИЧИИ МЕЖЛЕДНИКОВЫХ УСЛОВИЙ
В ПРИЕНИСЕЙСКОЙ СИБИРИ В САМБУРГСКОЕ ВРЕМЯ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 23 XI 1959)

До недавних пор в приенисейской Сибири были известны следы только двух оледенений: самаровского и зырянского⁽¹⁾. В 1949 г. Г. Ф. Лунгергаузен установил в долине Енисея следы третьего промежуточного оледенения, получившего название енисейского или тазовского. Стратиграфическое положение енисейских (тазовских) слоев относительно горизонтов схемы В. Н. Сакса⁽¹⁾ оставалось долгое время неясным.

В 1954 г. автор, прияя к выводу о гляциально-морском (в долине Енисея) происхождении этих слоев, высказался за самостоятельность енисейского оледенения и его синхронность санчуговской трансгрессии моря⁽²⁾. О синхронном развитии вновь установленного оледенения санчуговской трансгрессии говорили несколько позже также Б. В. Мизеров⁽³⁾, С. А. Архипов⁽⁴⁾, Ю. А. Лаврушин⁽⁴⁾. Однако в выработанной Междуведомственным совещанием в Ленинграде в 1956 г. рабочей стратиграфической схеме четвертичных отложений Сибири тазовские слои, согласно существовавшему тогда мнению С. Б. Шацкого, И. И. Краснова и др., были помещены в качестве стадиальных в средний отдел, т. е. под санчуговские и непосредственно постилающие их мессовские слои.

В последующие годы высказанное мною мнение о стратиграфическом положении енисейско-тазовского горизонта было подтверждено новым материалом⁽⁵⁻⁸⁾. С этим мнением в дальнейшем согласились С. Б. Шацкий^(9, 10) и И. И. Краснов.

В настоящее время стратиграфическое положение енисейско-тазовских слоев, представляющих прибрежно-морские и континентальные аналоги санчуговских слоев, так же как и факт наличия ледниковых условий енисейско-тазовское время, уже не вызывает сомнений.

Наиболее остро теперь ставится вопрос о том, было ли енисейско-тазовское оледенение самостоятельным, а также о том, к какому ледниковому циклу — рисскому или вюрмскому — его следует относить. Наряду с исследователями, признающими самостоятельность вновь выделенного оледенения^(2, 5, 8, 10, 11), имеются и убежденные сторонники отнесения енисейских слоев к стадиальным образованиям самаровского оледенения^(3, 6, 12).

В связи с тем, что вопрос о самостоятельности енисейско-тазовского оледенения имеет важное стратиграфическое значение, ниже мы приводим некоторые новые палеонтологические данные, характеризующие климатическую обстановку самбургского времени в приенисейской Сибири.

Отложения самбургского времени представлены в долине Енисея хахалевскими, оплывинскими и мессовскими слоями, в бассейне р. Таз — шитинскими и самбургскими слоями.

В хахалевские слои выделяются аллювиальные пески погребенной к северу от 61°30' с.ш. постсамаровской долины р. Енисея, выше осиновских порогов прослеживающиеся в виде III надпойменной «хахалевской» террасы.

сы. В низовьях Енисея хахалевские слои замещаются прибрежно-морскими мессовскими слоями.

Речные хахалевские пески на участке $61^{\circ}30'$ — 65° с.ш. перекрываются глинами и супесями озерного происхождения — оплывнинскими слоями — с прослойками автохтонных торфяников, содержащими флору пресноводных диатомовых водорослей: *Tabellaria fenestrata* (L.) Ktz., *Stauroneis laenicenteron* Ehr., *Navicula vulpina* Ktz., *Pinnularia viridis* разновидностями, *Gomphonema acuminatum* var. *Brebissonii* (Ktz.) Cl., *G. longiceps* var. *ontanuni* (Sch.) Cl., *Eunotia arcus* Ehr., *E. praerupta* Ehr., *E. veneris* (tr.) O. M. и др. (определения И. А. Купцовой).

На 65 — 66° с.ш. оплывнинские слои замещаются эстуарно-морскими самбургскими слоями, представленными супесями и суглинками с пресноводно-лонговодными формами диатомовых водорослей: *Melosira selecta* A. S. *Diplosesia integriflora* (Kütz.) Cl. (скважина № 9 СГПК у Фарково, по В. Алешинской) и комплексом морских моллюсков: *Macoma baltica* L., *Mya islandica* L. и *Astarte borealis* (Chemn.) в Пупково (8).

В низовьях р. Пур самбургские слои представлены нормальныморскими песчаными отложениями, содержащими, по данным М. Н. Бойцова, комплекс аркто- boreальной фауны при наличии таких boreальных представителей, как *Balanus hamery* Asc. и *Cyrtodaria jenissease* Sachs. (6, 8).

Таким образом, известный для самбургских слоев комплекс морской фауны позволяет говорить о наличии более благоприятного температурного режима моря в самбургское время, по сравнению с современным режимом Карского моря. Однако поскольку находки морской фауны в самбургских слоях пока ограничены всего двумя пунктами, указанный вывод требует дополнительного подтверждения. В свете этого особый интерес представляют данные палинологического анализа континентальных отложений самбургского времени из более южных районов.

Первые более или менее полные палинологические материалы, характеризующие климатические условия самбургского времени в зоне енисейского (азовского) оледенения, были получены в 1956 г. В. В. Зауер по нашим материалам и материалам Ленинградского филиала Гидропроекта. В ряде разрезов хахалевских и оплывнинских слоев осиновского района ($61^{\circ}30'$ — 65° с.ш.) ею были выявлены спорово-пыльцевые спектры, характеризующие пристильные ассоциации типа темнохвойной кедрово-еловой тайги с наличием единичных представителей широколиственных пород (11). Совсем другие результаты были получены Е. В. Кореневой на основании анализа разрезов С. А. Архипова и Ю. А. Лаврушина из несколько более северных районов (6). Последние пришли к выводу, что в самбургское время в пределах среднеенисейской Сибири господствовали тундровые и лесотундровые ассоциации, а в пределах Западно-Сибирской низменности сохранялись «мертвые ды» (4).

Обработка материалов, собранных мною в 1956 г., выполненная С. Короткевич, Е. С. Маясовой (спорово-пыльцевой анализ) и М. Г. Кипиани (карологический анализ), проливает новый свет на палеогеографические условия самбургского времени в пределах краевой зоны енисейского оледенения и полностью подтверждает данные В. В. Зауер. Из разрезов, анализированных в 1957 г., наибольший интерес представляют разрезы скольких обнажений, располагающихся на правом берегу Енисея, на $63^{\circ}30'$ с.ш. (Оплывной яр) и $62^{\circ}10'$ (д. Мирное).

Из обнажений Оплывного яра изучался разрез оплывнинских слоев, содержащих горизонты торфа, который формировался, по заключению Г. Кипиани, в условиях «зарастающего озера с изменчивым уровнем» представляет собой «торфяную залежь автохтонного облика — береговую лавину, по которой надвигался лес». Из торфа М. Г. Кипиани были определены многочисленные растительные остатки, в том числе семена, хвоинки веточки *Larix* sp., *Juniperus* (cf. *nana* W.), cf. *Picea*, cf. *Coniferae* gen., *Tilia* sp., *Carex* sp. (десятки тысяч орешков, иногда в мешочеках), *Potentilla*

sp., *Comarum palustre* L., *Menyanthes* sp., *Hippuris* sp., *Batrachium*., *Rubus*, *Potamogeton* sp., *Sparganium* sp. и др., а также обломки древеси *Picea*. Споро-пыльцевой анализ этих торфов, произведенный Л. С. Кроткович, показал, что лес представлял собой еловую тайгу с примес березы (ель от 48 до 54, лиственница 23—25, пихта до 5, сосна 1—3, бер 18—22, ольха 1%).

У д. Мирное изучалось два горизонта торфов из разреза, где хахалевские слои разделяют два ледниковых горизонта (енисейский и самаровский). Верхний горизонт торфа мощностью 0,2 м, представляющий по М. Г. Капини «автохтонную залежь толкого болота», содержал бересту и обильные растительные остатки (*Bryales*, *Sphagnales*, *Carex* sp., cf. *Luzula*, cf. *Comarum Andromeda polifolia*, *Menyanthes trifoliata* и др.).

Споро-пыльцевой анализ верхнего горизонта торфов из разреза у д. Мирное показал высокое содержание пыльцы древесных пород: пихта 30, ели 22, березы 24, сосны 21%. Среди споровых обращает на себя внимание теплолюбивый папоротник *Osmunda*.

В нижнем горизонте торфа мощностью 0,2 м, представляющего по М. Г. Капини «торфяную залежь на месте зарастающего водоема», Л. С. Короткович был выявлен древесно-моховой споро-пыльцевой комплекс. Среди пыльцы древесных пород абсолютное господство принадлежит пыльце ели (81%); на пыльцу березы приходится 15, ивы 2 и лиственницы 2%.

Рассмотрение результатов споро-пыльцевого анализа, выполненного В. В. Зауер, Л. С. Короткович и Е. С. Малысовой (всего более полутора сотен образцов, относящихся примерно к полутора десяткам разрезов), позволяет утверждать, что формирование хахалевских и оплывинских межморенных слоев в Осиновском районе происходило в условиях ярко выраженной межледниковой климатической фазы.

Изменения в характере споро-пыльцевого спектра делает возможным наметить три этапа в формировании растительного покрова: первый этап — кедрово-еловая тайга с сосной и березой, второй — елово-березовые смешанные леса и третий — елово-кедровая тайга, сочетающаяся с борами.

Первый этап освещен пока недостаточно, в ряде диаграмм он выпадает. По-видимому, на это время в Осиновском районе падает эрозионный врез.

Средний этап выделяется по возрастанию доли берез, сосны и зеленых мхов. Кривая для ели достигает своего минимума. Характерно некоторое увеличение значения трав и высокое значение среди последних степных элементов. Кульминация сосновых лесов совпадает с появлением единичных представителей широколиственных пород (липа). Одновременное увеличение доли сосны, берез, зеленых мхов и степных трав свидетельствует о некотором иссушении климата, а появление широколиственных пород — о существенном повышении температуры. Можно предполагать, что условия произрастания растительности в Осиновском районе в это время соответствовали примерно современным условиям Красноярского района, где липа произрастает и в настоящее время (¹³).

Третий этап соответствует наступанию темнохвойной елово-кедровой тайги, сочетающейся с сосновыми борами-зеленомошниками. В тайге постоянно присутствует в небольших количествах пихта и лиственница.

Поскольку в настоящее время Осиновский район располагается в зоне средней тайги, то вырисовывающийся по споро-пыльцевым данным характер растительности в самбургское время соответствовал, по-видимому, более благоприятным климатическим условиям, по сравнению с современными.

Приведенные выше данные позволяют прийти к выводу, что точка зрения, полагающая самбургское время межстадиальным, не соответствует действительности. Наоборот, предположение, что самбургское время соответствует оптимальным климатическим условиям на протяжении всего архопогена, является, по-видимому, наиболее обоснованным. Иными словами, самбургское межледниковые представляет более резко выраженный стадион.

рафический рубеж, чем казанцевское межледниково. Поэтому для периода енисейского (тазовско-санчуговского) оледенения из верхнего отдела объеме традиционной для Сибири схемы В. Н. Сакса) в средний отдел пока никаких оснований — тем более, что и для Европейской части ССР новые данные по палинологической характеристике одинцовского межледниково¹⁴ позволяют рассматривать его как более четкий стратиграфический рубеж, по сравнению с микулинским межледниково^м.

Поступило
21 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Сакс, Тр. Арктич. научн.-иссл. инст., 207 (1948). ² В. А. Зубаков (матер. ВСЕГЕИ, нов. сер., матер. по четвертичн. геологии и геоморфол., в. 1, 1956 Б. В. Мизеров, Тр. межвед. совещ. по стратиграфии Сибири, секц. мезо-кайноз. I., 1957. ⁴ С. А. Архипов, Ю. А. Лаврушин, Изв. АН ССР, сер. геол. № 6 (1957). ⁵ Ф. А. Алявдин, Информ. сборн. ВСЕГЕИ, № 6, 1959. ⁶ С. А. Архипов, Е. В. Коренева, Ю. А. Лаврушин, Тез. докл. Всесоюзн. совещ. по изучению четвертичн. периода, М., 1957. ⁷ В. А. Зубаков, ДАН, 115 № 6 (1957). ⁸ В. А. Зубаков, Информ. сборн. ВСЕГЕИ, № 6, 1959. ⁹ С. Б. Шацкий, Тез. докл. Всесоюзн. совещ. по изучению четвертичн. периода, М., 1957. ¹⁰ А. А. Земцов, С. Б. Шацкий, Объяснительная записка к листу 0—46 Государств. геол. карты ССР, 1958. ¹¹ В. В. Зауэр, В. А. Зубаков, ДАН, 120, № 1 (1958). ¹² Л. В. Голубеева, Изв. АН ССР, сер. геол., № 2 (1958). ¹³ Т. Н. Буторина, В. Д. Нашекин, Тр. заповедника „Столбы“, 1958. ¹⁴ С. М. Пик, О самостоятельности московского отделения, Бюлл. Комиссии по изучению четвертичн. периода, № 23 (1959).

В. Н. КОЗЕРЕНКО, А. А. ЛОКЕРМАН и С. Н. НАУМОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О НИЖНЕПАЛЕОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ
ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 13 X 1959)

За последние годы в изучении нижнепалеозойских отложений Восточного Забайкалья достигнуты существенные успехи, несмотря на большие трудности, связанные с плохой обнаженностью, бедностью органическим остатками, сложной тектоникой и метаморфическими преобразованиями.

Имеющиеся данные показывают, что в пределах Восточного Забайкалья (если игнорировать второстепенные детали) может быть выделено два по-видимому, близких по возрасту комплекса нижнепалеозойских отложений, которые мы предлагаем называть аргунским и агинским.

Первый из них характерен для Приаргунья, Газимурзаводского района Пришилкинской полосы и северо-западного склона Борщевочного хребта, второй имеет меньшее распространение и наблюдается в пределах Агинского поля и в междуречье Унды и Шилки.

Изучение отложений агинского комплекса еще не принесло объективных данных для надежного расчленения и датировки разреза. Значительно большие результаты, важные для понимания нижнепалеозойского этапа развития Восточного Забайкалья, достигнуты в изучении аргунского комплекса, на характеристике их мы остановимся более подробно.

Крупные геологосъемочные работы, проведенные за последние годы в Приаргунье, Газимурзаводском районе и в северо-западной Пришилкинской полосе подтвердили значительную устойчивость разреза отложений аргунского комплекса, позволяющую произвести следующее сопоставление свит, выделяемых в различных районах (табл. 1).

Долгое время быстринская свита Газимурзаводского района оставалась единственной фаунистически охарактеризованной. На основании изучения органических остатков она датируется как нижне-среднекембрийская.

Встреченные в алтачинской и ушмунской свитах идентичные остатки сибирь незеленых водорослей, по заключению А. Г. Вологдина, устанавливают возрастные границы формирования указанных свит лишь в широком пределе: от середины среднего кембрия до ордовика включительно.

В 1957 г. в Приаргунье, северо-западнее пос. Нерчинский Завод, в мощной карбонатной толще, ранее предположительно относимой к низам нижнепалеозойского разреза, С. П. Крузиным, Г. И. Князевым и др. были обнаружены обильные остатки археоциат, доказывающие правильность параллелизации этой толщи с быстринской свитой Газимурзаводского района.

В том же году юго-восточнее пос. Нерчинский Завод в мергелисто-глинистых сланцах, венчающих там разрез нерчинскозаводской свиты, ранее предположительно относимой к верхам нижнепалеозойской серии, А. А. Локерманом и Н. И. Пархомцом была обнаружена фауна, характерная для венлокского яруса нижнего силура *.

* Статья В. Н. Козеренко и А. А. Локермана, сообщающая об этом, была опубликована в «Докладах АН СССР» (т. 123, № 6, 1958). Необходимо отметить, что по независящим от авторов причинам в заглавии статьи и в тексте термины «нижнесиурийские отложения» и «нижнепалеозойская серия» были ошибочно заменены соответственно «ордовикскими отложениями» и «ордовикской серией». Соответствующую поправку см. в «Докладах АН СССР», т. 125, № 1, 1959 г.

Таблица 1

	Приаргунье	Газимурзаводский район	Пришилкинская полоса
Средний палеозой	Благодатская свита D_{1-2} . Несогласие	Ильдиканская свита D_{1-2} . Несогласие (?)	Никольская свита. Несогласие Аркинская свита Метаморфические сланцы (иногда графитовые), мелкозернистые кварцевые песчаники. Мощность до 1000 м
Нижний палеозой	Нерчинско-заводская свита (верхняя карбонатная свита). Доломиты, доломитовые известняки, прослои глинистых и мергелистых сланцев, иногда конгломератов. Мощность (видимая) около 1500 м Алтачинская свита (верхняя сланцевая свита). Метаморфические сланцы и алевролиты, прослои карбонатных пород и мелкозернистых песчаников. Мощность около 2000 м Нижняя свита (кадаинская, быстринская). Верхняя подсвита (кадаинская карбонатная толща, нижняя карбонатная свита): известняки, доломиты (часто битуминозные), редкие прослои сланцев. Мощность около 1000 м Нижняя подсвита (кадаинская сланцевая толща, нижняя сланцевая свита): метаморфические сланцы, алевролиты, прослои песчаников. Видимая мощность до 700 м	Нерчинско-заводская свита (верхняя карбонатная свита). Доломиты, доломитовые известняки, известняки, прослои глинистых и мергелистых сланцев. Мощность (видимая) около 1200 м Ушмунская свита. Мелкозернистые песчаники, метаморфические сланцы и алевролиты, карбонатные прослои. Мощность порядка 1500—2500 м Быстринская свита. Известняки, доломиты, доломитовые известняки, прослои глинисто-мергелистых сланцев и мелкозернистых песчаников. Мощность свыше 1000 м ?	Кактагинская свита. Доломиты, доломитовые известняки, известняки, прослои глинисто-углистых, мергелистых и иногда графитовых сланцев. Мощность 1100—1200 м Ушмунская свита. Метаморфические сланцы и алевролиты, прослои карбонатных пород и песчаников. Мощность около 2000 м Быстринская свита. Известняки, доломиты, редкие прослои углистоглинистых сланцев и известковистых песчаников. Мощность около 1000 м ?
Докембрий	Несогласие Серебрянская свита	Уровская свита	Несогласие Джорольская свита

Таким образом, район Нерчинского Завода является сейчас единственным, где надежно фаунистически охарактеризованы низы и верхи нижнепалеозойской серии, и этот разрез приобретает важное опорное значение.

Указанные районы имеют детальные геологические карты и в течение длительного периода изучаются многими геологами. Никем из исследователей не установлено признаков несогласий внутри нижнепалеозойской серии, и, в общем, всеми признана непрерывность разреза и согласное залегание быстринской, алтачинской и нерчинско-заводской свит, а следовательно, в свете новых фаунистических данных, и формирование их в интервале от нижнего кембрия до венлокского яруса нижнего силура включительно.

Единичный фаунистически охарактеризованный разрез района Нерчинского Завода, конечно, не является достаточным для установления возрастных рамок формирования аргунского комплекса, но следует отметить, что последние годы применение спорового анализа дало важные дополнительные данные для определения возраста свит и их параллелизации.

Ниже приводятся сводные данные об органических остатках, установленных в различных разрезах аргунского комплекса.

Быстринская свита

Приаргунье. Фауна (верхняя подсвита): *Thalamocyathus s. Ajacicyathus arteintervallum* (Vol.), *A. cf. ijizkii* (Toll.), *A. jenisseidensis* (Vol.), *A. khemtschikensis* (Vol.), *Archaeolynthus solidimurus* (Vol.), *Archaeolynthus* sp., *Protopharetra polymorpha* Born., *Protopharetra* sp., *Ornithocyathus* sp., *Dokidocyathus* sp. п., *Bicyathus* (?) sp., *Nochoroicyathus* sp., *Loculicyathus* sp., *Coscinocyathus* sp., *Paranacyathus* sp., *Dictyocyathus* sp., *Archaeocyathus* sp. и др. (определения И. Т. Журавлевой).

Споры и водоросли * (нижняя и верхняя подсвиты): *Hystrichosphaeridium tolboschana* Naum., *A. sp.* Naum., *Archaeopylomina glabra* Naum., *Archaeodiscina atava* Naum., *Hystrichosphaeridium communis* Naum., *Leioaletes rugosa* Naum., *L. sp.* Naum., *Lophoaletes rugosa* Naum.

Газимурзаводский район. Фауна: *Tersia nodosa* Vologdin, 1940, *Tersia adhaesiva* Vologdin, *T. aggesta* Vologdin, *Protopharetra lagueata* Vologdin, 1940, *P. sp.*, *Ajacicyathus* sp., *Archaeolynthus cilindricus* Vologdin, *Archaeolynthus* sp., *Dictyocyathus tenius* Vologdin, *Leecyathus mikhnovii* Vologdin, *Coscinocyathus nowelli* Vologdin, 1940, *Algae: Ectocarpus fruticosus* Vologdin, 1932, *E. tenua* Vologdin, 1932, *Renalia granosa* Vologdin, 1933 (определения А. Г. Вологдина).

Споры и водоросли: *Archaeopylomina* sp. Naum., *Hystrichosphaeridium* sp. Naum., *Sphaerina glabra* Naum., *S. rugosa* Naum., *Stenomarginata pumila* Naum.

Пришильkinsкая полоса. Споры и водоросли. *Hystrichosphaeridium* sp. Eis., *Leioaletes* sp. Naum., *Stenomarginata pumila* Naum.

Алтачинская (ушмунская) свита

Приаргунье. Споры и водоросли: *Archaeodiscina simplex* Naum., *A. granulosa* Naum., *A. granulata* Naum., *Archaeopylomina glabra* Naum., *Archaeoalveolata crassa* Naum., *Archaeopylomina scabra* Naum., *A. glabra* Naum., *A. punctata* Naum., *A. tenella* Naum., *Hystrichosphaeridium* sp., *Leioaletes minutissimus* Naum., *Psophosphaera atava* Naum.

Газимурзаводский район. Споры и водоросли: *Archaeodiscina glabra* Naum., *Archaeopylomina glabra* Naum., *A. simplex* Naum., *A. granulosa* Naum., *A. sp.* Naum., *A. glabra* Naum., *Archaeoletes conspersus* Naum., *Archaeoalveolata crassa* Naum., *Hystrichosphaeridium multipilosum* Eis., *Sphaerina media* Naum.

Пришильkinsкая полоса. Споры и водоросли: *Archaeodiscina* sp. Naum., *Archaeodiscina granulata* Naum., *A. granulosa* Naum., *A. simplex* Naum., *Archaeopylomina glabra* Naum., *Archaeoalveolata crassa* Naum., *Archaeopylomina* sp. Naum., *A. punctulata* Naum., *A. pumila* Naum., *A. tenera* Naum., *Brochosaccus ordovicus* Naum., *Hystrichosphaeridium* sp. Eis., *Paleoperisaccus verriculatus* Naum., *Psophosphaera atava* Naum.

Нерчинско-заводская (кактальkinsкая) свита

Приаргунье. Фауна: *Tuvaella račkovskii* Tchern., *Dalmanella* sp., *Leptaena* cf. *rhomboidalis* Wilck., *Stropheodonta* sp., *Stegerhynchus decuplicatus* Sow. var. *angaciensis* Tchern., *Camarotoechia* sp., *Atrypa* sp., *Spiri-*

* Здесь и ниже споры и водоросли даны по определениям Е. З. Исагуловой, прокомментированным С. Н. Наумовой.

pedaschenkoi Tchern., Spirifer sp., Eospirifer sp. (определения Е. А. Ивой, О. Н. Никифоровой, В. Э. Кырвела).

Споры и водоросли: *Acantholetes minor* Naum., *Archaeodiscina furcata* Naum., *Archaeopylomina scabra* Naum., *Archaeoalveolata scabra* Naum., *Hystrichosphaeridina minuta* Naum., *H. communis* Naum., *Hystrichosphaeridium trifurcatum* Eis., *Leioletes hyalina* Naum., *L. simplicissimus* Naum., *Sophosphaera tenius* Naum., *P. atava* Naum., *P. minor* Naum.

Газимурзаводский район. Споры и водоросли: *Acantholetes* sp. Naum., *Archaeodiscina scabra* Naum., *Archaeoletes mutabilis* Naum., *Hystrichosphaeridium communis* Naum., *Psophosphaera atava* Naum., *P. crassa* Naum., *P. reticulata* Naum.

Пришилкинская полоса. Споры и водоросли: *Acantholetes minor* Naum., *Archaeoletes conspersus* Naum., *A. spectatissimus* Naum., *A. antiquus* Naum., *Archaeopylomina scabra* Naum., *Archaeodiscina rugosa* Naum., *Hystrichosphaeridium communis* Naum., *H. minuta* Naum., *Leioletes hyalinus* Naum., *L. minutissimus* Naum., *L. simplicissimus* Naum., *Lopholetes rugosa* Naum. var. *minor* Naum., *Psophosphaera atrata* Naum., *P. minor* Naum., *P. minuta* Naum., *P. obsoleta* Naum., *P. punctata* Naum., *P. simplicissima* Naum., *P. tenius* Naum.

Аркиинская свита

Пришилкинская полоса. Споры и водоросли. *Acantholetes aciferus* Naum., *A. incompletus* Naum., *A. crassus* Naum., *Archaeoletes mutabilis* Naum., *A. spectatissimus* Naum., *Hystrichosphaeridium multipilosum* Eis., *Psophosphaera punctata* Naum.

Сопоставление приведенных выше данных показывает, что выделяемые свиты характеризуются существенно различными споровыми комплексами, которые обнаруживают значительную устойчивость, позволяющую сравнивать весьма отдаленные друг от друга разрезы.

Фаунистически охарактеризованные и немые отложения быстриинской свиты обладают сравнительно бедным комплексом спор, который заметно отличается от комплекса вышележащей алтачинской (ушмунской) свиты. Для последней характерно сочетание довольно мелких (меньше 10 μ) спороподобных форм рода *Archaeopylomina* Naum., известных в кембрийских отложениях различных районов, и значительно более крупных (до 45 μ) форм рода *Archaeodiscina* Naum., описанных С. Н. Наумовой в ордовицких отложениях Сибирской платформы. Отличительной особенностью этой свиты является также широкое распространение водорослей, почти не встречающихся в других свитах. Споровый комплекс нерчинско-заводской (кактагинской) свиты характерен развитием крупных (до 70 μ) форм *Psophosphaera* Naum. и видов *Hystrichosphaeridium* Eisen. и обнаруживает значительное сходство с комплексом, выделенным С. Н. Наумовой из братской свиты Сибирской платформы, датируемой $O - S_1$.

Аркиинская свита по спорам близка к нерчинско-заводской, но отличается некоторыми особенностями, и ее возраст требует дальнейшего уточнения.

Результаты изучения споровых комплексов, базирующиеся на сравнении их со споровыми комплексами, установленными С. Н. Наумовой для стратотипов нижнего палеозоя Сибири, хорошо увязываются с фаунистическими определениями, дополняют их и открывают большие возможности расчленения немых отложений Восточного Забайкалья.

Таким образом, вся совокупность имеющихся сейчас данных позволяет достаточно надежно идентифицировать свиты различных районов и наметить следующую их датировку: быстринская— Cm_{1-2} , алтачинская— Cm_2 — O , нерчинско-заводская— $O - S_1$. Представление о региональном перерыве между нижнекембрийскими и силурийскими отложениями должно быть оставлено, как не отвечающее фактам и возникшее лишь вследствие плохой изученности палеозоя Восточного Забайкалья.

Поступило
6 IX 1959

М. И. РИТЕНБЕРГ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЩНОСТЕЙ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ
В УГЛЕНОСНОЙ ТОЛЩЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 VI 1959)

В вертикальном разрезе угленосных толщ как прибрежноморского, так и континентального генезиса, проявляется как бы волновой принцип распределения мощностей угольных пластов. Он заключается в пропорциональности изменений мощностей пластов угля и смещении данной мощности угля в разрезе. Кроме того имеют место явления «аккумуляции».

Сравнение мощностей угольных пластов среднего карбона Донбасса в связи с их приуроченностью к циклам осадконакопления разных порядков было произведено в пяти разрезах по квершлагам шахт преимущественно центрального района. Разрезы были составлены в 1948—1950 гг. сотрудниками Донбасской угольной экспедиции Института геологических наук АН СССР при участии автора. Разграничение циклов разных порядков в разрезе было произведено по методике, предложенной А. П. Феофиловой⁽³⁾.

Сходство конфигурации кривых мощностей угля циклов и соотношения мощностей осадков регressiveвой и трансгрессивной фаз цикла отмечалось для прибрежно-морских толщ Г. А. Ивановым и А. П. Феофиловой Ф. Ф. Бай-Балаев⁽¹⁾ высказывал предположение о равноускоренном развитии процессов угленакопления.

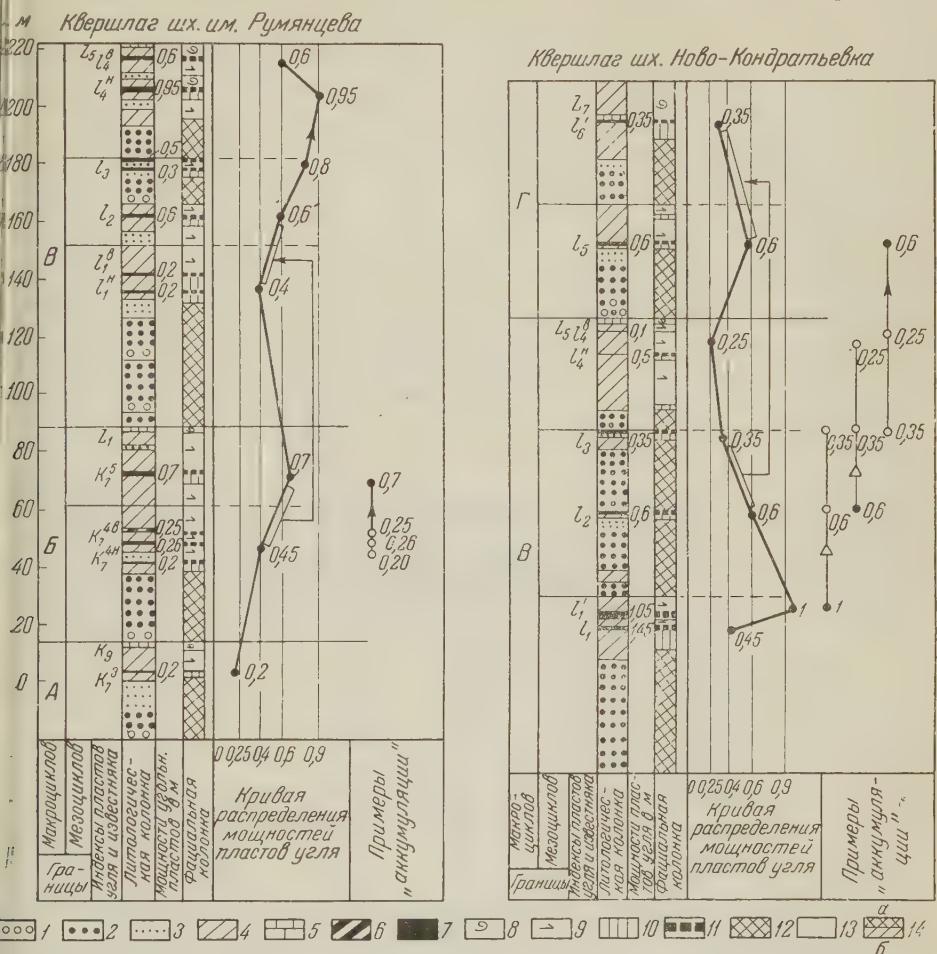
Обратимся к разрезу по квершлагу шахты им. Румянцева, где в интервале пласта k_7^3 до l_4^u отмечается последовательное возрастание мощностей угольных пластов (концентрация угленосности) (рис. 1A). При переходе от угольного пласта k_7^3 , приуроченного к верхней части макроцикла А, к угольному пласту k_7^4 мощность угля возрастает от 0,2 до 0,45 м, т. е. в 2,2 раза. При дальнейшем переходе, в пределах макроцикла Б от k_7^4 к k_7^5 мощность угля возрастает от 0,45 до 0,7 м, т. е. в 1,5 раза. Можно сказать, что наблюдалось пропорциональное 1,5ⁿ возрастание мощностей угольных пластов; при этом в первом случае (переход от k_7^3 к k_7^4) $n = 2$, а во втором (переход от k_7^4 к k_7^5) $n = 1$.

Мощности угольных пластов k_7^4 и k_7^5 соответственно равны мощностям нижних угольных пластов макроцикла В — l_1 и l_2 . Это «смещение» мощности ранее накопленного угля помечено стрелкой рядом с кривой (рис. 1A). При ее построении по горизонтальной оси в масштабе откладываются мощности угля циклов. Соответствующие точки проставляются на уровне середины угленосной части каждого цикла. Чтобы подчеркнуть пропорциональность изменений мощности угля, кривая распределения пересекается рядом вертикальных линий, расположенных на расстоянии кратном 1,5 (начиная, в данном примере, с величины 0,25). Рядом с кривой также отмечаются явления суммирования («аккумуляции»).

Последующая (как бы дополнительная к ранее накопленной) угленосность в макроцикле В образуется при общем возрастании мощности угля (от l_2 до l_1^u) — до 0,95 м (т. е. в 1,5 раза). В то же время, изменения мощностей угольных пластов на протяжении этого интервала уже являются более медленными, составляя при переходе от l_2 к l_3 1,33, а от l_3 к l_4^u 1,2. Эти последние степени возрастания можно представить как 1,5^{0,7} и 1,5^{0,5}.

Явления «смещения» отмечаются и для мощности аллювиальных отложений. Менее мощные аллювиальные толщи (под k_7^4) обычно соответствуют по мощности отдельным ярусам более мощных толщ (под l_1).

При рассеивании угленосности также проявляются три отмеченные особенности, только направление изменений будет обратным. В интервале $-L_7$ (рис. 1 Б) по квершлагу шахты Ново-Кондратьевка вверх по разрезу от угля l_1^1 (1 м) наблюдается последовательное сокращение мощностей угольных пластов (до 0,6—1 2 ; 0,35 — 1 3 ; 0,25 — 1 4). При этом,



ис. 1. Характер распределения мощностей угольных пластов при концентрации (A) и ассеивании (B) угленосности на примере разрезов части свит C_2^5 и C_2^6 центрального района онбасса. 1 — конгломерат, 2 — песчаник крупно- и среднезернистый, 3 — песчаник мел-зернистый, 4 — алевролит и аргиллит, 5 — известняк, 6 — углистый аргиллит, 7 — галь. Фации: 8 — морские, 9 — лагун и заливов, 10 — застойных водоемов, 11 — болот, 12 — аллювиальные (в области прибрежно-морской равнины), 13 — озер, 14 — пролю-
щие и аллювиальные (в области межгорных котловин): а — условия более быстрого течения, б — условия менее быстрого течения

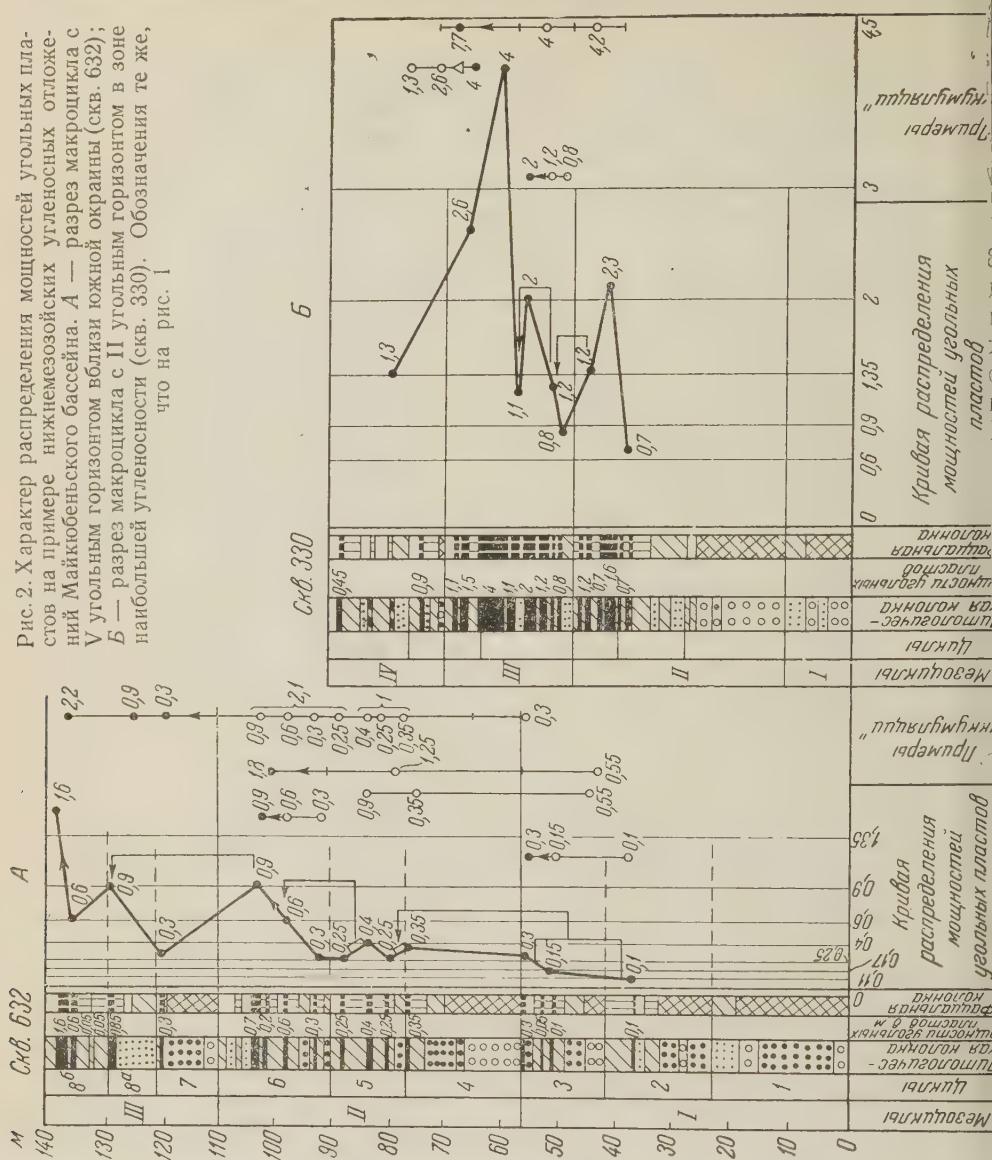
гольный пласт большей мощности как бы суммирует мощности двух вышележащих угольных пластов (явление «аккумуляции»). Мощность l_1 равна сумме мощностей l_2 и l_3 , а мощность l_2 сумме мощностей l_3 и l_4 . Верхний — трансгрессивный — макроцикль Г начинается как бы с условий, следующих за оптимальными. Мощность заключенных в нем угольных пластов l_5 и l_6 соответственно равна мощности угольных пластов l_2 и l_3 (явление «смещения» — рис. 1 Б); расстояние между l_5 и l_6 в 1,5 раза возрастает.

В изучавшихся автором в 1954—1956 гг. континентальных угленосных бродах. (Майкюбенский бассейн, Эгнсайское и Кушмурунское месторождения).

дения Турагайского бассейна) также разграничиваются циклы разных порядков.

Рис. 2 A характеризует строение макроцикла с V угольным горизонтом вблизи южной окраины Майкюбенского бассейна. В разрезе (скв. 632)

Рис. 2. Характер распределения мощностей угольных пластов на примере нижнемезозойских угленосных отложений Майкюбенского бассейна. A — разрез макроцикла с V угольным горизонтом вблизи южной окраины (скв. 632); B — разрез макроцикла с II угольным горизонтом в зоне наибольшей угленосности (скв. 330). Обозначения те же, что на рис. 1



выделяются три мезоцикла (I—III), каждый из которых объединяет три цикла. Все циклы, кроме нижнего первого, заключают угольные пласты, мощность которых возрастает вверх по разрезу. Эта концентрация угленосности происходит также при кратном 1,5 изменении мощностей пластов и при наличии неоднократного смещения данной мощности угля в разрезе (рис. 2 A). Когда уголь данной мощности «смещается» из кровли нижнего мезоцикла в основание верхнего, явление концентрации можно считать завершенным. Прослеживается, что наиболее мощный угольный пласт как бы суммирует мощности нижележащих пластов угля (рис. 2 A). Это относится также к разрезу всего макроцикла. Суммарный уголь (III мезоцикла) «аккумулирует» нижележащую угленосность. При этом в III мезоцикле сохраняется расположение «аккумулируемых» частей. Так, мощ-

сть угля [цикла 7 (0,3 м) равна мощности верхнего угольного пласта мезоцикла. Уголь вышележащих циклов 8^a (0,9 м) и 8^b (2,2 м) соответствует как бы соединению («потеря») частных трансгрессивных фазольных пластов нижней (9,35 + 0,25 + 0,4 м) и верхней (0,25 + 0,3 + 0,6 + 0,9 м) половин II мезоцикла.

Мощность крупнообломочных пролювиально-аллювиальных отложений крашается вверх по разрезу, причем мощность толщи в основании I мезоцикла (28 м) равна сумме мощностей аналогичных отложений в основании (17 м) и III (10 м) мезоциклов.

Указанные явления (пропорционального изменения, смещения и «аккумуляции») отмечаются в распределении суммарного угля циклов в угольных горизонтах (рис. 2 Б), в их распределении в угленосной толще, а также и сопоставлении разрезов в зоне расщепления угольных горизонтов.

В рамках настоящей статьи невозможно охарактеризовать общие тенденции изменения мощностей угольных пластов на протяжении целых угленосных толщ в бассейнах различных типов. Рассмотрев отдельные примеры, я стремился указать в порядке постановки вопроса на наличие волнового принципа распределения мощностей угольных пластов в угленосной толще и отметить основные черты его проявления.

Так, изменение (возрастание и сокращение) мощностей угольных пластов разрезе количественно закономерно и, в частности, по-видимому, пропорционально величине 1,5ⁿ, где *n* может составлять 0,5; 0,7; 1; 2; 3 и 4, но чаще бывает равно 1; 2 и 3.

Отмечается также закономерное смещение данной мощности угля по разрезу. При последовательном накоплении (концентрации) угленосности толь наибольшей мощности данного цикла становится предшествующим максимальному в более угленосном вышележащем цикле. При последовательном рассеивании угленосности угольный пласт, следующий за максимальным, будет являться максимальным в вышележащем, менее угленосном, цикле. В результате наличия этих двух особенностей фиксируется суммирование (или «аккумуляция») угольным пластом максимальной мощности — мощностей других угольных пластов цикла. При этом могут быть два крайних случая. При последовательной концентрации угленосности — мощность максимального угольного пласта равна сумме двух (иногда трех) вышележащих, а при рассеивании — вышележащих угольных пластов. Сходные соотношения отмечаются и для суммарного угля циклов любого порядка.

Отмеченные явления прослеживаются также при сопоставлении мощностей крупнообломочных и других отложений, слагающих цикл. Они обусловлены изменением режима тектонических (колебательных) движений. Имеет место пропорциональное изменение их скоростей и амплитуд, что, по-видимому, является следствием суммирования колебаний разных порядков.

Изучение распределения мощностей угольных пластов и других частей садочного цикла на более широком материале, в угленосных отложениях разных бассейнов, даст дополнительные возможности для анализа режима тектонических движений периода угленакопления и прогноза угленосности.

Так, зная мощность угольных пластов двух частей (фаз) цикла любого порядка (а иногда и одной), можно, с учетом явлений пропорционального изменения и «аккумуляции», приблизительно указать мощность для третьей части. Это может относиться как к определению мощности угольного пласта, пропущенного при бурении, так и к прогнозу суммарного угля вскрытых бурением свит.

Поступило
15 IV 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Ф. Бай-Балаев, Тр. первого всесоюзн. совещ. по химии и генезису тверд. горюч. ископаемых, Изд. АН СССР (1953). ² М. И. Ритенберг, Тр. Лаб. геол. для АН СССР, в. 8 (1958). ³ А. П. Феофилова, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 151 (1954).

Член-корреспондент АН СССР В. Н. САКС

К ВОПРОСУ О РАСПРОСТРАНЕНИИ И СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ
ЗНАЧЕНИИ НИЖНЕМЕЛОВЫХ БЕЛЕМНИТОВ НА СЕВЕРЕ СИБИРИ

В северной Сибири нижнемеловые отложения развиты очень широко — от предгорий Северного Урала до Чукотского полуострова, причем морскими фаунистическими представлена в основном нижние их горизонты — отложения валанжинского и готеривского ярусов. Только в этих горизонтах и встречаются белемниты. Отложения валанжина по аммонитам детально расчленяются на подъярусы и даже зоны, выделенные впервые В. И. Бодылевским (¹) и уточненные в результате исследований последних лет. Отложения готерива почти лишены аммонитовой фауны и потому в большинстве районов выделяются условно. Находки же белемнитов, хотя и обильные, до сих пор не привлекали к себе должного внимания и совершенно не использовались для расчленения морского неокома. А. П. Павловым, Г. Я. Крымголцем, В. И. Бодылевским, Н. С. Воронец и В. А. Густомесовым описывались лишь отдельные виды, не привязанные точно к разрезу.

За последние годы экспедиции Института геологии Арктики доставили богатый материал по нижнемеловым белемнитам севера средней Сибири. Автор в 1955 г. совместно с З. З. Ронкиной и Н. И. Шульгиной обследовал выходы нижнего мела в бассейне р. Хеты вдоль северного уступа Средне-Сибирского плоскогорья (³); в 1958 г. автор и Н. И. Шульгина изучили разрез валанжина и предположительно готерива на берегах р. Анабара, Анабарской губы и на п-о. Пакса (⁴), в 1959 г. обнажения нижнего мела были описаны З. З. Ронкиной на о. Бегичева, В. В. Жуковым и З. В. Осиповой на левых притоках Анабара. Во всех случаях белемниты собирались послойно, вместе с аммонитами и пелециподами, изучавшимися Н. И. Шульгиной. Это позволило установить распределение белемнитов в валанжине по аммонитовым зонам и выделить предположительно готеривский комплекс белемнитов. Весьма существенным было и то обстоятельство, что перечисленные выше разрезы характеризуют различные фаунистические обстановки — прибрежные морские песчаные фации в бассейне р. Хеты, алевритовые фации мелководного открытого моря на р. Анабаре и ее притоках, глинистые фации открытого моря на берегах Анабарской губы, п-о. Пакса и о. Бегичева.

Проведенное автором изучение белемнитовой фауны, результаты которого сведены в табл. 1, показало, что нижнемеловые белемниты на севере Сибири достаточно разнообразны по видовому составу, причем последний не остается постоянным в различных подъярусах и зонах валанжина в предполагаемом готериве.

Следует оговориться, что автор счел необходимым вслед за Штоллеем (¹⁰), Свиннертоном (¹¹), Блютеном (⁷) и Андерсоном (⁵) выделить род *Acroteuthis*, объединяющий ряд характерных нижнемеловых форм (группа *subquadrata-lateralis-explanatoides*), существенно отличающихся от верхнеюрских *Pachyteuthis*. В целом северо-сибирская нижнемеловая фауна белемнитов резко отличается от фауны Европы, и в частности Русской равнины, присутствием *Cylindroteuthis*, которые в европейских разрезах не поднимаются выше нижнего волжского яруса. Между тем, в Сибири *Cylindroteuthis* доходят до готерива — баррема. Надо сказать, что и в Северной Америке (Западная Канада, Калифорния) *Cylindroteuthis* прослеживаются до баррема (^{9, 8, 5}).

Таблица 1

Вертикальное распространение нижнемеловых белемнитов в северной Сибири

	Валанжин						Нижний готерив (?)	Верхний готерив — нижний баррем*		
	нижний		средний		верхний					
	зона <i>Paraceraspedies spasskensis</i>	зона <i>Tollia tolli</i>	зона <i>Temnoptychies syzranicus</i>	зона <i>Astieriptychies astieriptychus</i>	зона <i>Dichotomites spp.</i>					
<i>Cylindroteuthis baculus</i> Crickmay (sub- <i>orrecta</i> Bodylevski)	×				×		×			
<i>superelongata</i> (Blüthgen)	×	?								
<i>elongata</i> (Blüthgen) (<i>notabilis</i> Gustomessov)		×	×							
<i>orrectiformis</i> Anderson	×									
<i>subobeliscoides</i> Voronetz (in mns)		×	×							
<i>harabyensis</i> sp. n. (aff. « <i>Acroteuthis.</i> » <i>kernensis</i> Anderson)			×	×			?			
<i>pachsensis</i> sp. n. (aff. <i>tehamaensis</i> Stanton)							×			
<i>necopinus</i> Gustomessov (in mns)										
<i>roteuthis breviaxiformis</i> Pompeckj (in Blüthgen)								×		
<i>subrectangulata</i> Blüthgen (<i>Pachyteuthis poroschsky</i> Gustomessov f. <i>uralensis</i>)	×	×	×	×		?				
<i>explanatooides</i> (Pavlow) Swinnerton <i>jonseni</i> var. <i>acuta</i> Pompeckj (in Blüthgen)		×	×							
<i>subquadrata</i> (Roemer) Swinnerton		×	×				?			
<i>subquadratooides</i> Swinnerton		×	×							
<i>anabarensis</i> (Pavlow)		×	×							
<i>anabarensis</i> (Pavlow) var. <i>impressa</i>		×	×							
Gustomessov (in mns)										
<i>lateralis</i> (Phillips) Swinnerton			×							
<i>sublateralis</i> Swinnerton			×							
<i>hauthali</i> Pompeckj (in Blüthgen)		×								
aff. <i>partneyi</i> Swinnerton)										
aff. <i>conoides</i> Swinnerton										
<i>onoensis</i> Anderson										
<i>acrei</i> Swinnerton (<i>pseudorussiensis</i> Pompeckj)							×			
<i>freboldi</i> Blüthgen (<i>kewana</i> Anderson)							×			

* По данным А. П. Михайлова.

Нет нужды говорить о том, что вертикальное распространение отдельных видов белемнитов по мере сбора и изучения нового материала должно подогнаться уточнению. Состав белемнитовой фауны в разных фациальных установках не остается постоянным — крупные массивные ростры *Astroteuthis* — обитателей морского дна, наиболее обильны в прибрежно-морских фациях, тонкие ростры свободноплавающих *Cylindroteuthis*, наоборот, чаще встречаются в осадках открытого моря. Тем не менее, наши сборы, проведенные в разных фациальных условиях, показывают, что изменения белемнитовых фаун были общими.

Почти каждой аммонитовой зоне валанжина отвечает свой комплекс белемнитов. Для нижней зоны нижнего валанжина характерны *Cylindroteuthis superelongata*, *Acroteuthis breviaxiformis*. В верхней зоне нижнего валанжина наблюдается расцвет массивных *Acroteuthis lateralis*, *A. sublateralis*, *A. subquadratooides*, *A. hauthali*, *A. explanatooides*, *A. anabarensis*, причем это фиксируется как в прибрежно-морских фациях, так и в фациях

открытого моря. Со среднего валанжина появляются *Cylindroteuthis habylensis*, *Acroteuthis onoensis*, *A. aff. conoides*. С верхней зоны среднего валанжина встречаются *Acroteuthis acrei*, обильные и в верхнем валанжи. Только в верхнем валанжине найден *Acroteuthis freboldi*. Наконец, в предполагаемом нижнем готериве известны лишь *Cylindroteuthis* (*C. pachysensis*, *C. baculus*), хотя фации повсеместно становятся прибрежными. Верхний терив — нижний баррем на севере средней Сибири не заключает морских осадков, и белемниты этого возраста собраны Н. П. Михайловым⁽²⁾ только в восточном склоне Северного Урала (*Cylindroteuthis necopinus*).

Вертикальное распространение отдельных видов белемнитов на севере Сибири довольно хорошо увязывается с теми данными, которые приводятся Свиннертоном⁽¹⁾ для Англии, где *Acroteuthis lateralis*, *A. sublateralis*, *A. parleyi* также характеризуют только нижний валанжин, *A. acrei* приурочен к верхам валанжина — низам готерива, *A. conoides* есть только в готериве. Устанавливается также известное соответствие белемнитовых фаун нижнего мела Северной Сибири и Северной Америки (Тихоокеанское побережье). Как указывает Андерсон^(5, 6), *Cylindroteuthis* (*Acroteuthis*) *keppensis*, *Acroteuthis onoensis* и *A. kewana* и там характеризуют средний и верхний валанжин и готерив.

К сожалению, с другими областями бореальной провинции подобного сопоставления провести еще незаможно. Даже на Русской равнине в отличие от верхнеюрских белемнитов, детально изученных В. А. Густомесова, нижнемеловые белемниты пока еще послойно не описаны. Блютген⁽⁷⁾ привел описания многочисленных видов нижнемеловых и возможно частично верхнеюрских белемнитов с Земли Короля Карла, но они не привязаны к разрезу. Не опубликованы описания нижнемеловых *Acroteuthis* северной Германии, хотя, по мнению Штоллея⁽¹⁰⁾, они допускают зональное расчленение валанжина и готерива. Что же касается восточной Гренландии Дальнего Востока и Аляски, то из известных здесь разрезов неокома белемниты почти не описаны.

Подводя итоги сказанному, можно утверждать, что сибирские нижнемеловые белемниты (находимые, вообще говоря, достаточно часто) имеют большое стратиграфическое значение и наряду с аммонитами и ауцеллами могут существенно помочь стратиграфическому расчленению разрезов. При этом следует рекомендовать опираться на комплексы белемнитов, а не на отдельные виды, вертикальное распространение каждого из которых может еще подвергнуться уточнению. Вместе с тем анализ нижнемеловой белемнитовой фауны северной Сибири обнаруживает сходство ее с белемнитовой фауной Тихоокеанского побережья Северной Америки и, наоборот, существенные отличия от фауны приатлантических областей — северной Европы и Гренландии. Это обстоятельство необходимо учитывать при палеогеографических реконструкциях и при изучении других групп морской фауны сибирского неокома.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики
Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
22 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Бодылевский, Проблемы Арктики, № 10—11 (1939). ² Н. П. Михайлов, Тр. Межведомств. совещ. по стратиграф. Сибири, Л., 1957. ³ В. Н. Сакицкий, Г. С. Грамберг, З. З. Ронкина, Э. Н. Аплонова, Тр. Инст. геол. Арктики, 99, Л., 1959. ⁴ В. Н. Сакс, Н. И. Шульгина, В. И. Басов, Е. Юдовский, Информ. бюлл. Инст. геол. Арктики, № 11 (1959). ⁵ F. M. Anderson, Geol. Soc. Am., Spec. pap., № 18 (1938). ⁶ F. M. Anderson, Bull. Geol. Am., 56, № 10 (1945). ⁷ J. Blüthgen, Die Fauna und Stratigraphie des Oberen und der Unterkreide von König Karl Land, Grimmen, 1936. ⁸ C. H. Crichton, Nat. Museum of Canada, Bull., 63 (1930). ⁹ T. W. Stanton, U. S. Geol. Survey, Bull. № 133 (1895). ¹⁰ E. Stolle, 17 Jahressber. der Niedersächs. geol. Vereins zu Hannover, 1925. ¹¹ H. N. Swinnerton, Palaeontogr. Soc., 89, 90, 102, 106, 108, London, 1936—1955.

Т. А. СОСЕДКО

НАХОДКА МИЛАРИТА НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 11 VI 1959)

В одной из пегматитовых жил Кольского полуострова, на глубине около 0 м от поверхности, в пустотке — трещине был обнаружен прозрачный минерал в виде хорошо образованных призматических кристаллов и ихростков (рис. 1). Оптические, гониометрические, рентгеновские и спектротипические исследования позволили отнести этот минерал к милариту — щедкому силикату $KCa_2(Be_2Al)[Si_2O_5]$, который до сих пор был найден только в Швейцарии.

Пегматитовая жила, в которой найден миларит, является отчетливо зональной и содержит следующие минералы: олигоклаз, альбит (клевеландит и сахаровидный), микроклин, кварц, мусковит, турмалин (вебольшом количестве), сподумен, берилл, онтебразит, лепидолит, танталит и др.

Кристаллы миларита нарастают непосредственно на олигоклаз, а двухконечные кристаллы «сидят» в тонкой глинистой масле, покрывающей внутреннюю поверхность пустоты, т. е. поверхность олигоклаза, плошным слоем толщиной 1 — 3 мм.

Гониометрические исследования. Пять кристаллов были замерены на гониометре. Измерения производились на большой модели гониометра Гольдшмидта с точностью до 1'. Обнаружены следующие простые формы:

1. Две гексагональные призмы, расположенные под углом 30°. Наибольшее развитие имеют грани призмы (1120) (рис. 2, а, б). Грани призмы (1010) имеют подчиненное значение, на некоторых кристаллах эти грани отсутствуют вовсе, на других они имеют вид узкой полосы между гранями призмы (1120). На гранях призмы (1120) имеется вертикальная штриховка.

2. Гексагональная дипирамида (1011), грани которой повернуты на 30° по отношению к граням основной призмы (1120).

3. Пинакоид (0001). Иногда он имеет не шестиугольную, а четырехугольную форму (в виде ромба).

Можно выделить два вида кристаллов:

1. Короткостолбчатые кристаллы с сильно развитой призмой (1120) и заметно развитой призмой (1010) (рис. 2) с хорошо развитым пинакоидом и значительно усеченной дипирамидой. Кристаллы такой формы чаще двухконечные.

2. Вытянутые по вертикальной оси кристаллы часто совсем не имеют призмы (1010) или грани ее едва заметны; присутствует лишь призма (1120). Большое развитие получают грани дипирамиды, которые слегка усечены слабо развитым пинакоидом.



Рис. 1. Сросток кристаллов миларита. 20 ×

Результаты измерения и расчета кристаллов сведены в табл. 1. Там же для сравнения приводятся данные для швейцарского миларита (4). Из табл. 1 видно, что по своей морфологии кольский и швейцарский милариты близки. В первом отсутствуют грани формы (1122), $\rho_{1011} = 37^\circ 2'$ (по сравнению с $37^\circ 23'$ по (4) и $37^\circ 2'$ по (13)).

Таблица 1

Результаты измерения кристаллов миларита

Границы	По определению (4) гексагональный $a:c=1:0,6613$	Наши измерения, гексагональный $a:c=1:0,6633$	
		ρ	φ
$d-0001$	$0^\circ 00'$	$0^\circ 00'$	$0^\circ 00'$
$b-1120$	$90^\circ 00'$	$30^\circ 00'$	$90^\circ 00'$
$c-1011$	$37^\circ 23'$	$0^\circ 00'$	$37^\circ 28'$
$a-(10\bar{1}0)$	$90^\circ 00'$	$0^\circ 00'$	$90^\circ 00'$
$(11\bar{2}2)$	$33^\circ 50'$	—	—

знак определенно отрицательный, но блоковое строение, отчетливо выявленное в скрещенных николях, дает картину аномальной двуосности.

Показатели преломления минерала определялись с помощью вращающейся иглы в монохроматическом свете: $N_g = 1,538 \pm 0,001$; $N_p = 1,537 \pm 0,001$. $N_g - N_p = \sim 0,001$.

Показатели нашего миларита близки к приведенным в работе (14) ($N = 1,536$, $N_g - N_p = \sim 0,001$) и отличаются от величин, приводимых в (6) ($N_g = 1,532$; $N_p = 1,529$. $N_g - N_p = 0,003$).

Некоторыми авторами (3, 6, 12) указывалось, что в разрезе, перпендикулярном оптической оси, имеется шесть двуосных радиальных секторов и одноосный центральный. Мелкие короткопризматические кристаллы нашего минерала были поставлены в иммерсионном препарате на грань пинакоида. При этом на второй грани пинакоида не было обнаружено ясных секторов, но кристалл не вел себя как нормальный одноосный монокристалл, имел структуру разновременно гаснущих волнистых участков. Когда кристаллы были положены на грань призмы, при скрещенных николях обнаружилась своеобразная, ранее не отмеченная в литературе аномальная структура: на фоне общей массы погасшего кристалла выделяются отдельные блоки с резкими ровными границами, имеющими пилообразную форму (рис. 3, б, в, г).

На наличие аномальных оптических свойств у миларита указывали различные авторы (3, 6, 9, 12, 13). Госснер и Мусгнуг (9) считают, что аномалии вызваны срастанием отдельных частей кристалла, несколько различным образом ориентированных. Незначительная переориентировка, связанная с имеющей место в минерале некоторой псевдогексагональностью решетки, вызвана изменением состава растворов и изоморфизмом. Ларсен (6) указывает, что при высокой температуре миларит является истинно одноосным, а при низкой становится аномальным, частично двуосным. Предполагается также, что аномалии связаны с механическими нарушениями (12). Ранне (4)

Оптические исследования производились в иммерсионных препаратах.

Минерал не имеет спайности, погасание волнистое, часто сетчатое (рис. 3, а), по внешнему виду напоминает микроклиновую решетку. Двойное преломление настолько слабое, что цвет интерференционной окраски светло-серый даже в толстых зернах, в тонких обломках минерал кажется почти изотропным. Минерал одноосный

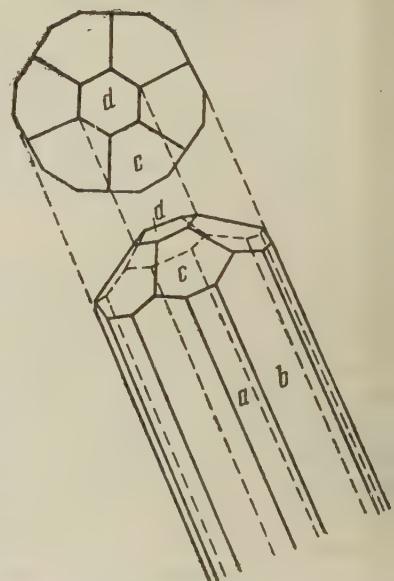


Рис. 2. Морфология миларита

итает, что оптические аномалии вызваны тем, что гексагональные кристаллы миларита построены из ромбических секторов.



Рис. 3. Структура погасания миларита. $\sim 80 \times$; николи скрещены

Рентгеновские исследования. Миларит был исследован окристальным методом в камере КРОН-2.1. Лауэграмма была снята вдоль оси c . На лауэграмме отчетливо проявилась гексагональная симметрия (рис. 4). Для определения параметров кристаллической решетки были сняты рентгенограммы колебания вокруг осей c и a . В результате расчетов получено: $a = 10,40 \text{ \AA}$, $c = 13,70 \text{ \AA}$. Для уточнения пара-



ис. 4. Лауэграмма миларита вдоль оси c

етров были сняты дебаеграммы в камерах с $D = 57,3$ и $65,8 \text{ mm}$ *. В результате получена таблица межплоскостных расстояний, по которым и точнены параметры (табл. 3): $a = 10,400 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $c = 13,702 \pm 0,009 \text{ \AA}$, $c/a = 1,317$. Для сравнения приводим данные различных авторов (табл. 2).

Индецирование дебаеграмм производилось исходя из параметров, полученных по рентгенограммам колебаний с учетом пространственной группы $\mathcal{C}_{6h}^2 = C_{6/mcc}^{(1)}$.

Химический состав. Из-за недостатка материала удалось сделать только спектральный анализ миларита.

Таблица 2

c/a	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	Источник
1,324	10,46	13,90	(*)
1,328	10,43	13,89	(1)
1,324	10,54	13,96	(*)
1,328	10,45	13,88	(1)
1,317	10,40	13,70	Наши данные

* Съемка и расчет дебаеграммы частично были сделаны А. П. Денисовым, за что автор приносит ему благодарность.

Спектральный анализ милярита *:

11 6 5 3 2 1
 Ca, Al, Si, Be K Ba, Fe Mg, Na Mn, Yb, Y Ti, Li, Ga

Таблица 3

I/I_1	d_α/n	d_β/n	hkl	I/I_1	d_α/n	d_β/n	hkl
1	(7,698)	6,977		3	1,548	1,403	3364
5	6,977	(6,278)	0002	1	(1,521)	(1,378)	5163 4264
2	(5,730)	5,194		3	1,495	1,355	6061 4156
1	5,474	4,962	1012	3	(1,468)	1,331	5164 3365
7	5,184	(4,699)	1120	7ш	(1,442)	(1,307)	5270 2029
1	5,964	(4,499)		1	1,409	1,277	5272 4373
4	(4,509)	(4,087)	2020	1	1,395	1,264	2139
1	4,304	3,901	2021	4	1,375	1,256	6170 5273 6064 0000
8	(4,147)	(3,759)	1122	3	1,330	1,206	5274
1	(3,979)	3,606	1013	4	1,307	(1,184)	4375 202,10
4	3,773	3,420	2022	2	1,286	1,166	5380 7070 4267
4	(3,634)	3,294		1	1,276	1,157	6174 4482 5275
4	3,445	3,123	0004	1	1,2565	1,1390	4049 6066
10	3,307	(2,998)	2131	1	1,2434	1,1270	6281 4376
1	3,216	2,915	2023	1014	3	1,2291	1,1141
1	(3,175)	2,878		2	1,2178	1,0938	3368
6	(3,006)	(2,724)	2132 3030	3	1,2051	1,0922	6283 5384 7074
9	2,873	(2,604)	1124	2	1,1779	1,0676	7182 6176
7	2,736	(2,450)	2024	1	1,1650	1,0560	5385 7075
3	2,600	2,357	2240	1	1,1483	1,0408	5491
1	2,501	2,266	3140 3035	1	1,1384	1,0319	325,10 5492
2ш	2,446	2,217	3141	3	1,1283	1,0228	6391 4486
1	2,284	2,025	4041	2	1,1223	1,0173	4378 415,10
2т	2,194	1,989	3143	1	1,1050	1,0024	5169
1	2,143	1,942	4042 2135	5	1,0952	0,9927	7291 6286
2ш	(2,092)	1,896	1126	2	1,0784	0,9774	6394
2	(2,044)	1,853	3251	1	1,0711	0,9708	7293 8084 6178
2	2,023	1,834	4043	1	1,0574	0,9585	8190
2	1,966	1,782	4150	3	1,0505	0,9522	8191
1	1,945	1,763	4151	2	1,0395	0,9423	55,10,0
4	1,888	(1,712)	4152 3253 4044	2	1,0294	0,9330	64,10,1 5388 7078
4	1,852	(1,678)	3145	2	1,0227	0,9270	55,10,2 8193
2	1,824	1,654	3036	2	1,0154	0,9204	6396
3	1,800	1,631	5050 2027	1p	1,0076	0,9130	6288 64,10,3 8194
1	1,764	1,599	3254	1p	0,9970	0,9037	9091
4	1,724	1,563	2246	1p	0,9833	0,9003	9092 7296
2	1,704	1,545	4260 4154	3	0,9852	0,8930	
3	1,689	1,531	4261 1018 3146	2	0,9829	0,8909	8195 82,10,0 5389 7078
2ш	1,645	1,491	4262 3255 3037	2	0,9776	0,8861	7188 9093
2	1,610	1,460	5161 5160				
3	(1,596)	1,446	4263 5054 4155				

В заключение автор приносит глубокую благодарность сотрудникам кафедры кристаллографии ЛГУ, особенно В. А. Франк-Каменецкому, помочь и консультацию.

Кольский филиал
Академии наук СССР

Поступило
8 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. В. Белов, Т. Н. Тархова, Тр. Инст. кристаллографии, в. 6, 83 (1950). ³ А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия, 1953, стр. 247. ⁴ Определитель кристаллов, I, II, 1939, стр. 688. ⁵ З. П. Пашева, Т. Н. Тархова, ДАН, 88, 807 (1952). ⁶ E. S. Larsen, U.S. Geol. Surv. Bull., № 679 (1921). ⁷ C. Palache, Am. Mineral., 16, № 10, 469 (1931). ⁸ I. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, Acta cryst., 209 (1952). ⁹ B. Gossner, F. Mussgnug, N. Jahrb. Miner., Geol. und Paläont., A, № 6, 232 (1930). ¹⁰ Kenggott, Mitteilungen an Prof. C. Leonhard, N. Jahrb. Miner., 80 (1870). ¹¹ Hugo Strunz, Mineralogische Tabellen, 1957, S. 289. ¹² C. Hinterer, Handb. d. Mineralogie, S. 1596, 1897. ¹³ F. Rinn, Milarit und Metamilarit, Cbl. Mineral. und Paläont., A, № 1, 1 (1927). ¹⁴ J. Köenigsberger, W. I. Miller, N. Jahrb. Miner., 44, 402 (1921).

* Выполнен в спектральной лаборатории Кольского филиала АН СССР Н. Н. Кузовным.

ПЕТРОГРАФИЯ

Г. Г. НЕВОЙСА

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ТАБАЧНЫХ РУД
КЕРЧЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 8 XII 1959)

Рядом исследований ^(1, 2) установлено, что наиболее высокие показатели при обогащении табачных руд Керченского месторождения получаются при обжигомагнитном способе. Однако при испытаниях обогатители нередко получают различные, иногда не сопоставимые между собой результаты, которые они не всегда могут правильно объяснить, так как считают минеральный состав и структурные особенности табачных руд более или менее постоянными в пределах всего рудного пласта.

В последние годы при детальных минералого-петрографических исследованиях керченских руд получен новый материал, позволяющий с достаточной полнотой решить вопрос о количественном минеральном составе табачных руд Керченского месторождения, установить среди них наиболее распространенные минеральные разновидности и тем самым помочь обогатителям в выборе рациональных режимов магнетизирующего обжига керченских руд.

Минеральный состав табачных руд рассматривается в работах ⁽³⁻⁷⁾. Главными

рудообразующими минералами являются гидрогетит, железистые хлориты, карбонаты (сидерит, мangan-сидерит, олигонит), глауконит; в виде примесей в цементе наблюдаются фосфаты и сульфиды железа, кварц, органическое вещество и т. п.

Руды образованы двумя основными структурными компонентами: 1) рудными оолитами (0,10—10 мм) и пизолитами (1—3 см); 2) цементом с минеральными включениями в нем (глауконит, карбонаты, фосфаты железа, кварц и т. п.).

Оолиты и пизолиты табачных руд имеют более или менее ясно выраженное концентрическое строение и сложены чередующимися концентрическими гидрогетитом (с тонкодисперсной примесью железистого хлорита), гидрогетитом и хлоритом, сидеритом и хлоритом или же только хлоритом. Цемент руды представлен в основном железистым хлоритом типа делиссита, стрибровита и шамозита или карбонатом и хлоритом; в отдельных прослойках и пятнах — преимущественно карбонатом (сидеритом, олигонитом).

Количественные соотношения между указанными структурными компонентами (оолитами, пизолитами, цементом) изменяются как по простирации, так и по мощности рудного пласта. Содержание структурных компонентов в отдельных прослоях руд колеблется в значительных пределах (табл. 1), причем преобладающим является один из них (оолиты или цемент),

Таблица 1

Содержание структурных компонентов в табачной руде (в процентах)

	Оолиты	Цемент (с включениями)
Оолитовые руды	60,0 (40,6—79,7)	40,0 (20,3—59,4)
Цементационные (редко-оолитовые) руды	20,5 (5,9—40,3)	79,5 (59,7—94,1)

Таблица 2

Количественный минеральный состав табачных руд (в процентах)

Минеральные разновидности руд	Число шлифов	Гидрогетит	Железистый хлорит	Глауконит	Карбонат (сидерит, олигонит)	Вивианит	Кварц
Оолитовые руды (с преобладанием оолитов)							
Хлорито-гидрогетитовые	38	61,7 (48,8—75,9)	36,9 (21,4—49,7)	0,2 (0—2,3)	0,4 (0—3,2)	0,4 (0—3,4)	0,4 (0,1—1,8)
Глауконито-хлорито-гидрогетитовые	17	50,1 (42,1—58,0)	40,3 (33,6—49,0)	6,8 (4,3—10,0)	1,3 (0—2,2)	0,7 (0—2,7)	0,8 (0—5,0)
Карбонато-хлорито-гидрогетитовые	16	49,0 (10,7—63,9)	37,0 (14,6—70,8)	—	13,4 (8,1—46,8)	0,1 (0—2,1)	0,6 (0—4,4)
Карбонато-глауконито-хлорито-гидрогетитовые	8	42,6 (30,4—48,5)	32,9 (7,1—47,4)	12,3 (1,6—17,7)	10,6 (2,4—32,8)	—	1,6 (0,1—3,6)
Гидрогетито-хлоритовые	10	38,0 (21,5—43,8)	60,1 (32,0—77,2)	—	0,3 (0—1,3)	—	1,6 (0—4,1)
Хлоритовые	3	—	100,0	—	—	—	—
Цементационные (редко-оолитовые) руды с преобладанием цемента							
Глауконито-гидрогетито-хлоритовые	16	20,4 (5,9—39,2)	67,1 (43,9—83,6)	11,7 (2,9—34,0)	0,2 (0—1,1)	0,3 (0—3,6)	0,3 (0—1,6)
Гидрогетито-хлоритовые	9	31,3 (17,2—38,0)	68,0 (61,6—81,4)	0,4 (0—1,4)	0,1 (0—0,6)	0,1 (0—0,4)	0,1 (0—0,9)
Карбонато-гидрогетито-глауконито-хлоритовые	7	45,1 (5,4—30,6)	56,8 (32,2—71,9)	15,9 (5,8—28,6)	10,6 (3,7—25,2)	0,7 (0—3,7)	0,9 (0,2—2,9)
Карбонато-гидрогетито-хлоритовые	4	27,5 (13,1—39,2)	53,5 (48,5—60,8)	0,1 (0—0,5)	16,8 (3,4—34,7)	0,5 (0—1,2)	1,6 (0,2—2,5)
Глауконито-хлоритовые	5	—	73,6 (60,6—87,5)	25,6 (10,0—39,2)	—	—	0,8 (0,2—2,5)

который и определяет как структурные особенности руды, так содержание полезного компонента в ней и ее технологические свойства.

В зависимости от количественного преобладания того или иного структурного компонента среди табачных руд установлено два типа: 1) оолитовые руды с преобладанием оолитов, среди них по величине оолитов пизолитов выделяются мелко-оолитовые (0,1—2,0 мм), разно-оолитовые (0,1—10 мм), крупно-оолитовые (2—10 мм) и оолито-пизолитовые (0,1—30 мм) разновидности; 2) цементационные (редко-оолитовые) руды — с преобладанием цемента над оолитами (либо оолиты отсутствуют).

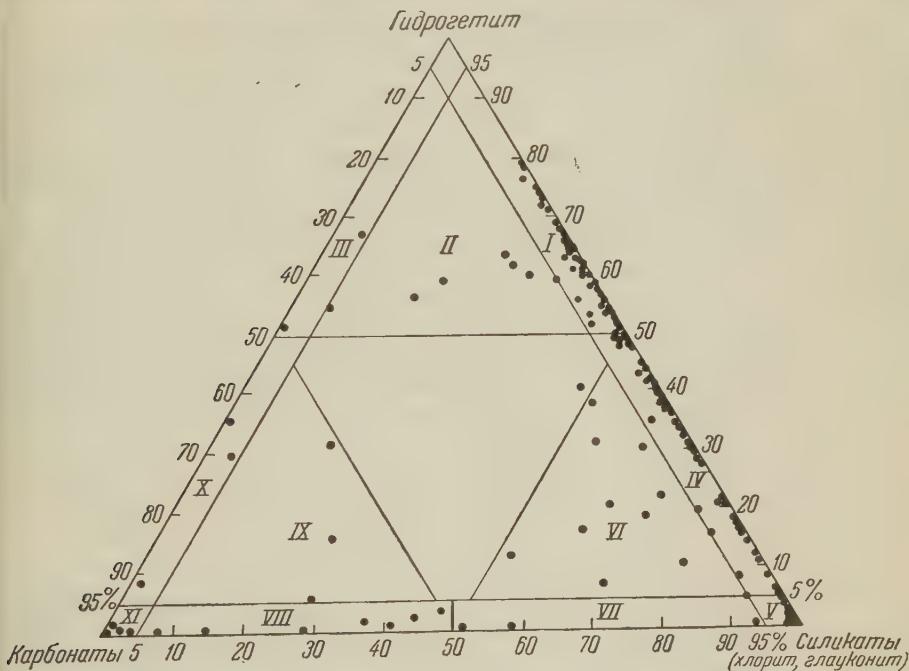
Петрографические исследования показали, что минеральный состав табачных руд и их структурные разновидности в разрезе рудного пласта испытывает значительные количественные изменения. В табл. приведены средние содержания минералов в различных минеральных разновидностях оолитовых и цементационных руд, образующих в рудном пласте месторождений самостоятельные прослои различной мощности (либо линзовидные конкремионные стяжения).

Среди оолитовых руд наиболее широко распространены: а) хлорито-гидрогетитовые (глауконито-хлорито-гидрогетитовые) разновидности, представленные гидрогетитовыми оолитами, скрепленными железистым хлоритом; реже встречаются б) карбонато-хлорито-гидрогетитовые руды, сложенные гидрогетитовыми оолитами карбонато-хлоритовым цементом; в) гидрогетито-хлоритовые разновидности, состоящие из гидрогетитовых и хлоритовых оолитов и пизолитов и хлоритового цемента.

Среди цементационных (редко-оолитовых) руд преобладают а) глауконито-гидрогетито-хлоритовые руды, сложенные железистым хлоритом, рассеянными в нем оолитами гидро-

тетита и зернами глауконита; б) гидрогетито-хлоритовые разновидности, представленные хлоритовой цементной массой с гидрогетитовыми оолитами. Кроме того, встречаются глауконито-хлоритовые, карбонато-гидрогетито-глауконито-хлоритовые и карбонато-гидрогетито-хлоритовые разновидности руд (табл. 2).

Отчетливое представление о количественном минеральном составе руд и спространенности различных минералогических разновидностей дает угольная диаграмма минерального состава табачных руд (рис. 1). Горизонтальная линия, разделяющая диаграмму на две части и отвечающая



ис. 1. Диаграмма количественного минерального состава табачных руд Керченского месторождения. Минеральные разновидности: I — хлорито-(глауконито)-гидрогетитовые; II — карбонато-хлорито-гидрогетитовые; III — карбонато-гидрогетитовые; IV — гидрогетито-хлоритовые и гидрогетито-глауконито-хлоритовые; V — глауконито-хлоритовые; VI — карбонато-гидрогетито-(глауконито)-хлоритовые; VII — карбонато-(глауконито)-хлоритовые; VIII — хлорито-карбонатные; IX — гидрогетито-хлорито-карбонатные; X — гидрогетито-карбонатные; XI — карбонатные (сидеритовые, мangan-сидеритовые, олигонитовые) руды

0% содержания гидрогетита, разграничивает в основном также оолитовые (верхняя половина) и цементационные (нижняя половина) руды, за исключением разновидностей оолитовых руд, сложенных хлоритовыми оолитами, очки состава которых ложатся в нижнюю часть диаграммы. Как видим, основными минеральными разновидностями керченских табачных руд являются хлорито-гидрогетитовые (*I*) среди оолитовых руд, гидрогетито-глауконито-хлоритовые (*IV*) разновидности среди цементационных руд.

Указанные основные разновидности табачных руд характеризуются несколько различными структурными особенностями и минеральным составом, и различным пространственным распределением их в рудных залежах Ерченского месторождения. Цементационные руды приурочиваются к нижней части рудного пласта, а в некоторых мульдах (Кызы-Аульская) почти полностью слагают рудный пласт в центральных, наиболее глубоко загруженных участках. Оолитовые руды в краевых зонах мульд слагают рудный пласт почти на всю его мощность, причем нижняя часть оолитового прослоя сложена обычно мелко-оолитовой, верхняя — крупно-оолитовой и азно-оолитовой рудой, иногда с прослойками оолито-пизолитовой разновид-

ности. Оолитовые руды распространены также в верхней части рудного пласта центральных участков мульд, залегая непосредственно на цементационных рудах.

Эти различия в строении рудного пласта обусловлены как первичными фациальными условиями накопления рудных осадков в мульдообразных заливах киммерийского моря (характером тектонической обстановки, различной глубиной заливов, удаленностью зоны рудообразования от береговой линии, составом пород, слагающих окружающую сушу и т. п.), так и последующими процессами диагенеза осадка, сформировавшего основные черты строения рудного пласта, и выветривания.

Естественно, что разновидности руд, образовавшиеся в различных фациальных условиях, отличаются по вещественному составу: содержание структурных компонентов (оолитов и цемента) и рудных и нерудных минералов, как это видно из табл. 1 и 2 и рис. 1. Этим и объясняется тот факт, что обогатители, исследуя руды из разных участков месторождения, характеризующиеся структурными особенностями и минеральным составом, получают различные, трудно сравнимые между собой результаты.

На наш взгляд, в первую очередь необходимо установить опытным путем показатели обогатимости основных разновидностей (оолитовых и цементационных) руд, чтобы затем, зная строение рудного пласта в отдельных участках месторождения и вещественный состав слагающих его разновидностей руд, можно было планировать добычу руд из различных участков месторождения с целью усреднения их по вещественному составу на обогатительных фабриках Камыш-Бурунского железорудного комбината.

Научно-исследовательский геологический институт
Днепропетровского государственного
университета

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Т. Герасимов, Докл. на совещ. по керченской металлургии, Симферополь 1958. ² С. К. Гребнев, Горн. журн., № 8, 21 (1956). ³ А. У. Литвиненко, Геол. журн. АН УССР, 13, в. 1 (1953). ⁴ А. У. Литвиненко, ДАН, 116, № 4 (1957). ⁵ А. У. Литвиненко, Докл. на совещ. по керченской металлургии, Симферополь 1958. ⁶ В. Ф. Малаховский, Геология и геохимия керченских железных руд и их важнейших компонентов, Киев, 1956. ⁷ Л. О. Станкевич, Докл. на совещ. по керченской металлургии, Симферополь, 1958.

ГЕОХИМИЯ

Т. В. ДРОЗДОВА и М. П. ЕМЕЛЬЯНОВА

**ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ
С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 21 XII 1959)

Наблюдающееся в осадочных породах скопление меди часто связано наличием органического вещества в этих породах. Такие скопления меди были обнаружены в сланцах (1-4) и других каустобиолитах (5), песчаниках (1, 6-8), глинах (1, 2), а также при исследовании почв (1, 9-11). По мнению Д. Г. Сапожникова и И. П. Златогурской (6) образование осадочных скоплений меди связано с наличием повышенных количеств ископаемого органического вещества, с изменением солевого состава, изменением pH и окислительно-восстановительного потенциала осадочных пород. В настоящее время мало известно о характере связи меди с органическим веществом породы и о химическом составе ископаемого органического вещества, находящегося в породах. Известно, что основную часть органической массы торфов, углей, многих лигнитов составляют гуминовые кислоты. Целью настоящей работы являлось исследование характера связи меди с гуминовыми кислотами.

Прежде всего было установлено максимальное количество меди, которое может быть связано одним граммом гуминовых кислот. Гуминовые кислоты были выделены из торфа. Несколько проб гуминовой кислоты (1 г) настаивались в течение 24 час. с 50 мл раствора $CuSO_4$ разной концентрации и после фильтрования и тщательного промывания осадков гуминовых кислот дистиллированной водой (проверка промывных вод на наличие меди) определялась медь с дифенилкарбазоном по методу Лапина (12) как в осадках, так и в промывных водах.

Как видно из рис. 1, один грамм гуминовой кислоты может связать 19,2 мг Cu (0,61 мг-экв/г Cu). Полученные нами данные подтверждаются результатами, полученными (13) с диализованными и обогащенными кальцием гуминовыми кислотами с медью, а также согласуются с данными, полученными М. Ф. Каширцевой (8). Некоторые авторы определяют процесс связывания меди гуминовыми кислотами как адсорбцию (8). Частичная адсорбция меди органическим веществом безусловно может иметь место в природных процессах. Однако в условиях проведения наших опытов исключено влияние физической адсорбции вследствие тщательного промывания осадка гуминовых кислот дистиллированной водой после обработки их раствором сернокислой меди.

Высокая комплексообразующая способность меди и наличие большого числа функциональных групп в гуминовых кислотах позволяет предположить возможность образования внутрикомплексных соединений. Ранее нами были получены внутрикомплексные соединения меди с меланоидинами, которые были обнаружены при помощи хроматографии на бумаге. В этих обнаруженных на бумаге комплексах была количественно определена медь (14).

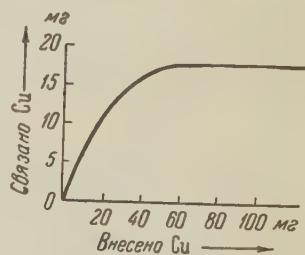


Рис. 1. Связывание меди гуминовыми кислотами

Классическим примером внутренней комплексной соли является соединение меди с гликоколом. В этом соединении главные валентности меди насыщены карбоксильными остатками, в то же время ион меди связан с бничной валентностью с аминной группой аминокислоты⁽¹⁵⁾. Установлено, что снижение количества свободных карбоксильных групп⁽¹⁶⁾ в препаратах гуминовых кислот, обогащенных медью (табл. 1), указывает на наличие химической связи между карбоксильными группами гуминовых кислот и медью. Это подтверждено и в других исследованиях⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Возможно, что при взаимодействии гуминовых кислот с медью образуются внутрикомплексные соединения, которых медаль связана с карбоксильными группами за счет главных валентностей, а по бничной валентности с атомом гуминовых кислот. На наличие

Таблица 1

Колич. меди в препаратах гуминовых к-т		Колич. карбоксильн. групп в препаратах гуминовых к-т, мг-экв/г	Уменьшение колич. карбоксильн. групп (по разности с колич. их в необогащенных препаратах), мг-экв/г
мг/г	мг-экв/г		
0,0	0,0	3,26	—
15,2	0,48	3,20	0,06
16,8	0,53	2,94	0,24
19,2	0,61	2,63	0,63
19,2	0,61	2,63	0,63

личие внутрикомплексных соединений указывают следующие данные. Была установлена определенная зависимость между pH среды и образованием нерастворимых осадков гуминовой кислоты с медью⁽¹⁴⁾. Эта зависимость была выражена в виде кривой Согласно¹ указаниям В. И. Кузнецова⁽²⁰⁾ такого рода кривые являются универсальными для систем, содержащих комплексообразователи, и выражают влияние pH на осаждение, экстракцию, цветные реакции и другие реакционные способности органических реагентов.

Характерным для процесса комплексообразования является смещение pH в кислую сторону при образовании осадков⁽²¹⁾. Такое смещение pH наблюдали при смещивании щелочного раствора гуминовой кислоты, подкисленного 0,1N H_2SO_4 до pH 4,7-5,0, с растворами сернокислой меди (табл. 2). Измерение pH производилось через 2 мин. после смешивания растворов. Как известно, образование осадка гидроокиси меди происходит в интервале pH 5,3-5,4⁽²²⁾. Было обнаружено также, что кривая поглощения гуминовых кислот с медью в у.-ф. свете несколько смещена в сторону более высоких значений длины волны по сравнению с кривой поглощения гуминовых кислот без меди. О влиянии различных катионов на кривую адсорбции гуминовых кислот говорил также Бродбент⁽²³⁾. Гуминовая кислота обладает сильным сродством к меди, так как при обработке препарата гуминовой кислоты, обогащенной медью, 7% раствором щавелевой кислоты выделилось в раствор только 5,14% меди.

Устойчивость комплексных соединений, обычно, характеризуется соответствующей константой устойчивости. Однако ввиду неизученности химической структуры гуминовых кислот и их малой растворимости в настоящее время нельзя определить константу устойчивости этих соединений. Доказательством образования внутрикомплексных соединений гуминовых кислот с медью могут служить данные, полученные нами при помощи электрофореза на бумаге. Электрофорез на бумаге является одним из основных методов для исследования комплексообразования. Гуминовые кислоты неоднократно исследовались при помощи электрофореза на бумаге^(24, 25). Было показано, что они передвигаются к аноду и разделяются на 2-3 фракции.

Химической связи между карбоксильными группами гуминовых кислот и медью. Это подтверждено и в других исследованиях⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. Возможно, что при взаимодействии гуминовых кислот с медью образуются внутрикомплексные соединения, которых медаль связана с карбоксильными группами за счет главных валентностей, а по бничной валентности с атомом гуминовых кислот. На на

Таблица 2

Определение pH при образовании осадков гуминовой кислоты с медью

pH 10% р-ра CuSO_4 (до смещивания р-ров)	pH р-ра гуминовой к-ты (до смещивания р-ров)	pH смеси после образования осадка
5,0	5,3	4,5
4,7	4,9	4,2
4,7	4,7	3,8

Мы проводили электрофорез на бумаге 1 Б (Ленинград) в борно-борат-
м буфере при pH 8,6. Согласно Шефферу (25) использование этого буфера
является для гуминовых кислот
и более удачным. Исследова-
сь выделенные нами препара-
и гуминовых кислот, обогащен-
их медью (19 мг Cu в 1 г гуми-
ной кислоты), а также гуми-
ные кислоты, не обогащенные
меди. Одновременно исследо-
валось поведение ионов меди
при помощи электрофореза на
бумаге. При определении коли-
чества меди (по методу Лапина)
анализировались результаты конт-
рольного опыта на реактивы и
бумагу. 0,2 г гуминовой кис-
лоты растворялись в 10 мл 0,5%
раствора NaOH или в 0,1 N рас-
творе пирофосфата натрия и из
них специально калиброванной
микропипеткой наносились на
насыщенную буферным раствор-
ром бумагу 0,01 мл в виде
узкой полосы. Электрофорез проводился при 400 в и 8 ма в течение
часа 30 мин. Затем полосы бумаги вынимались, подсушивались 5—10 мин.
в сушильном шкафу (около 100°), обрабатывались 0,1% раствором рубеано-
водородной кислоты в этиловом спирте (26) и вновь сушились в сушильном
шкафу (100°). Медь с рубеановодородной
кислотой дает темно-зеленую окраску. На
электрофорограмме при помощи рубеа-
новодородной кислоты обнаружена медь
в подвижной фракции гуминовой кисло-
ты (темно-коричневая полоса). Было
обнаружено, что гуминовая кислота,
обогащенная медью, движется к аноду
(рис. 2, 2), что указывает на присутствие
внутрикомплексного соединения гуми-
новых кислот с медью. Все количество
меди, содержащееся в препарате гумино-
вой кислоты, было обнаружено в широ-
кой, более быстро продвигающейся
фракции гуминовой кислоты, а именно
3,8 γ Cu (рис. 2, 2). Как видно из рис. 2,
электрофорограмма гуминовой кислоты
без меди (1) не отличается от электро-
форограммы гуминовой кислоты после
обогащения медью (2). В полосе гумино-
вой кислоты без меди медь не обнару-
жена.

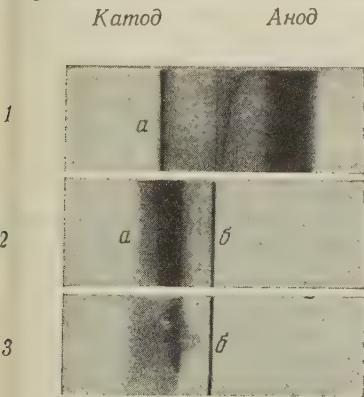


Рис. 3. Электрофорограмма гуминовых кислот в присутствии меди: 1 — гуми-
новые кислоты без меди; 2 — гуминовые кислоты с медью; 3 — медь. а — ме-
сто нанесения гуминовых кислот, б — ме-
сто нанесения меди

Далее нами был применен встречный электрофорез (рис. 3). Гуминовые
кислоты, не обогащенные медью, наносились на бумажную полосу на рав-
ном расстоянии от катода и анода (рис. 3, а). Раствор сернокислой меди на-
носился со стороны анода (рис. 3, б). Гуминовые кислоты при своем движе-
нии к аноду встречались с ионами меди, продвигающимися к катоду. При
этом, как показали опыты, возможно образование двух видов соединений
меди. Если количество меди велико по сравнению с гуминовой кислотой,
вся гуминовая кислота связывается медью (нерасторимые комплексы),

Катод

Анод

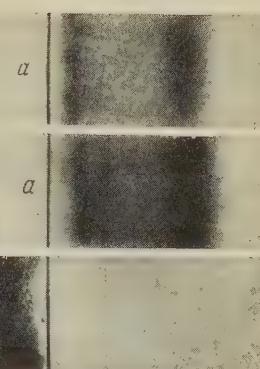


Рис. 2. Электрофорограмма гуминовых кислот,
обогащенных медью: 1 — гуминовая кислота без
меди; 2 — гуминовая кислота, обогащенная
меди; 3 — ионы меди

шаку (100°). Кислотой с рубеановодородной
кислотой дает темно-зеленую окраску. На
электрофорограмме при помощи рубеа-
новодородной кислоты обнаружена медь
в подвижной фракции гуминовой кисло-
ты (темно-коричневая полоса). Было
обнаружено, что гуминовая кислота,
обогащенная медью, движется к аноду
(рис. 2, 2), что указывает на присутствие
внутрикомплексного соединения гуми-
новых кислот с медью. Все количество
меди, содержащееся в препарате гумино-
вой кислоты, было обнаружено в широ-
кой, более быстро продвигающейся
фракции гуминовой кислоты, а именно
3,8 γ Cu (рис. 2, 2). Как видно из рис. 2,
электрофорограмма гуминовой кислоты
без меди (1) не отличается от электро-
форограммы гуминовой кислоты после
обогащения медью (2). В полосе гумино-
вой кислоты без меди медь не обнару-
жена.

сы), теряет способность к дальнейшему движению (рис. 3, 2), осталась часть меди, не связанная с гуминовыми кислотами, продолжает передвигаться к катоду. Если количество меди незначительно, то образуется подвижное комплексное соединение их с медью, которое окрашивается рубеан водородной кислотой в зеленый цвет и передвигается к аноду с нескольким меньшей скоростью, чем гуминовые кислоты без меди. Были получены электрофорограммы гуминовых кислот при взаимодействии последних с 2,5% и 10% раствором CuSO_4 (0,1 мл). Из полученных электрофорограмм были вырезаны ярко-окрашенные полосы подвижной фракции гуминовых кислот, а также бледно-окрашенные гуминовыми кислотами части бумаги в них была определена медь.

Таблица 3

Распределение меди в частях электрофорограммы ($\gamma \text{ Cu}$)

Конц. р-ра CuSO_4 , %	Си в 0,01 мл опытн. р-ра	Си в темной полосе гуминовых к-т	Си в светлой полосе гуминовых к-т
2,5	63	40	23
10	250	200	50

ты, обогащенной медью, растворенной в 0,1 N растворе пирофосфата натрия.

На основании данных электрофореза (рис. 2 и рис. 3) можно заключить, что при взаимодействии гуминовых кислот с медью¹ образуются, в зависимости от количественных соотношений, как растворимые, подвижные, внутрикомплексные соединения (рис. 2, 2), так и нерастворимые комплексы (рис. 3, 2). Это дает основание заключить о возможности миграции и концентрирования меди гуминовыми кислотами в природных процессах при определенных геохимических условиях. Образование комплексов, вероятно, характерно для реакции гуминовых кислот со многими металлами; способность гуминовых кислот связывать различные металлы — Al, Fe⁽²⁷⁾, U⁽²⁸⁾, Zn^(29, 30) и др., была установлена неоднократно.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
2 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. П. Виноградов, Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. 2-е АН СССР, 1957.
- 2 Н. М. Стражов, Тр. Московск. геол.-разв. инст. 7, 3 (1937).
- 3 А. Д. Архангельский, Е. Л. Рожкова, Бюлл. МОИП, 10(2), 295 (1932).
- 4 А. Д. Архангельский, П. В. Соловьев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 279 (1938).
- 5 Л. М. Миропольский, ДАН, 35, № 5, 17 (1942).
- 6 Д. Г. Сапожников, И. П. Златогурская, Бюлл. МОИП, сер. геол., 28, № 6, 15 (1953).
- 7 R. G. Wiese, Econ. geol., 52, № 1, 76 (1957).
- 8 М. С. Каширцева, Сов. геол., № 5, 130 (1959).
- 9 Д. Н. Иванов, Тр. Почв. инст. им. Докучаева АН СССР, 34, 143 (1950).
- 10 K. Lundblad, O. Svanberg, R. E. map, Plant and Soil, 1, № 4, 277 (1949).
- 11 I. E. Dawson, C. K. N. Nair, symposium on copper metabolism, Baltimore, 1950.
- 12 Л. Н. Лапин, В. П. Макарова, Почвоведение, № 8, 83 (1953).
- 13 H. Lees, Biochem. J., 46, № 4, 450 (1950).
- 14 С. М. Манская, Т. В. Дроздова, М. П. Емельянова, Почвоведение, № 41 (1958).
- 15 А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, М., 1951.
- 16 Т. А. Кухаренко, ЖАХ, 3, № 3, 181 (1948).
- 17 Т. А. Кухаренко, ЖХХ, 19, № 2, 187 (1946).
- 18 F. E. Broadbent, Soil Sci., 84, 2, 127 (1957).
- 19 S. P. Datta, R. Leberman, B. B. Rabin, Biochem. J., 68, № 3, 22 (1955).
- 20 В. И. Кузнецова, Тр. комиссии по анал. химии, 6(9), 249 (1955).
- 21 Г. Швабенбах, Комплексометрия, Теоретические основы и практическое применение, М., 1958.
- 22 В. В. Щербина, Геохимия, Изд. АН СССР, 1939.
- 23 F. E. Broadbent, G. B. Ott, Soil Sci., 83, 6, 419 (1957).
- 24 H. Thiele, H. Kettner, Koll. Z., 130, № 3, 131 (1953).
- 25 F. Scheffler, W. Ziechmann, H. Schlieter, Zs. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde, 70, № 3, 260 (1955).
- 26 М. Т. Веск, J. Csázy, Acta chim. Acad. Sci. hung., 7, № 3—4, 465 (1955).
- 27 В. В. Пономарев, Почвоведение, № 12, 714 (1947).
- 28 С. М. Манская, Т. В. Дроздова, М. П. Емельянова, Геохимия, № 4, 10 (1956).
- 29 C. L. White, Economic. Geol., 52, № 6, 645 (1957).
- 30 R. L. Himes, S. A. Vagberg, Soil. Sci. Soc. America Proc., 21, № 4, 368 (1957).

ГЕОХИМИЯ

А. Б. ИСАЕВА

МОЛИБДЕН В ОСАДКАХ ОХОТСКОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 8 XII 1959)

Геохимия молибдена в последнее время привлекает к себе внимание все-
лее широкого круга исследователей; по словам А. Е. Ферсмана ⁽¹⁾, она
представляет еще ряд сложнейших загадок. Это, возможно, связано с тем,
что молибден, имеющий большое значение для промышленности, распространен
в природе преимущественно в рассеянном состоянии, хотя весовой кларк
его сравнительно высок и равен $3 \cdot 10^{-4}$ ⁽²⁾. В настоящее время накоплен
довольно большой фактический материал по содержанию молибдена в раз-
личных породах, почвах, растительных и животных организмах.

Основные изверженные породы известково-щелочного и щелочного рядов
обычно содержат значительно меньше молибдена, чем кислые породы. Со-
гласно А. П. Виноградову ⁽³⁾, среднее содержание молибдена * в главных
типах пород земной коры следующее: в ультраосновных породах $6 \cdot 10^{-5}\%$;
в основных породах $2,1 \cdot 10^{-4}\%$; в средних породах $1,35 \cdot 10^{-4}\%$; в кислых
породах $2,85 \cdot 10^{-4}\%$. В процессе разрушения изверженных пород молибден
переходит в почвы и осадочные породы. Среднее содержание MoO_3 в почвах
равно $3,9 \cdot 10^{-4}\%$ ⁽²⁾; в осадочных породах в среднем содержится $3 \cdot 10^{-4}\%$
⁽³⁾, т. е. примерно столько же, сколько в кислых изверженных породах.
Однако в отдельных случаях концентрации молибдена в осадочных породах
достигают $7,5 \cdot 10^{-3}\%$ и $1,2 \cdot 10^{-2}\%$ MoO_3 ⁽⁴⁾. В связи с тем, что иногда в по-
родах осадочного происхождения наблюдается повышенное содержание мо-
либдена, было интересно проследить его поведение в море. В морской воде
количество молибдена очень мало. А. П. Виноградов ⁽⁵⁾ считает, что в сред-
нем в морской воде содержится $1,5 \cdot 10^{-7}\%$ MoO_3 . Согласно данным И. Нод-
дак и В. Ноддак, приведенным А. П. Виноградовым ⁽⁶⁾, в различных орга-
низмах моря содержится от $3 \cdot 10^{-5}$ до $2,7 \cdot 10^{-3}\%$ MoO_3 .

Данных о содержании молибдена в морских осадках в литературе почти
не встречается. По исследованиям Кларка, приведенным К. Калле ⁽⁷⁾,
в красных глубоководных глинах содержатся следы молибдена. Однако,
согласно Е. Гольдбергу и Г. Аррениусу ⁽⁸⁾, в пелагических осадках Тихого
океана концентрации MoO_3 изменяются в широких пределах (от $1,2 \cdot 10^{-3}$
до $1,65 \cdot 10^{-2}\%$; среднее из 21 пробы $6,6 \cdot 10^{-3}\%$). Таким образом, данные
о содержании молибдена в морских осадках крайне скучны, а что касается
дальневосточных морей, то такого рода исследования в них до сих пор не
проводились.

Настоящая работа была поставлена с целью изучения распределения
молибдена в морских отложениях, т. е. для познания одной из существенных
частей геохимического цикла этого элемента. Вместе с тем изучение распре-
деления молибдена в современных морских отложениях важно для выяснения
вопроса о распространении его в осадочных породах морского происхож-
дения.

Мы исследовали сухие пробы поверхности слоя осадков Охотского моря,
собранные экспедициями на «Витязе» в 1949—1952 гг. Пробы были отоб-

* Для получения сравнимых результатов все данные пересчитаны на MoO_3 .

раны из дночертателей и верхних горизонтов колонок. Для выяснения расположения молибдена по вертикали были проанализированы пробы 8 колонок по различным горизонтам. Содержание молибдена определялось колориметрически, роданидным методом, с применением в качестве восстановителя двуххлористого олова и с последующей экстракцией окрашенного комплекса эфиром. Навеску разлагали плавиковой, серной и азотной кислотами, и остаток сплавляли с углекислым калием — натрием (9). Все

исследованы 194 пробы со 140 станций, расположенных достаточно равномерно по площади дна моря.

На основании полученных данных было выделено пять зон распределения молибдена в верхнем слое осадков Охотского моря (рис. 1).

Область максимальных ($>6 \cdot 10^{-4} \%$) и высоких (от 3 до $6 \cdot 10^{-4} \%$) концентраций MoO_3 , расположенная в центрально-западной части моря, приурочена к алевритово-глинистым и глинистым диатомовым илам. Эта область, а также окружающие ее зоны с содержанием MoO_3 от 2 до $3 \cdot 10^{-4} \%$ и от 1 до $2 \cdot 10^{-4} \%$ довольно близко совпадают с областью высоких концентраций в осадках марганца (10). Максимальное для Охотского моря содержание MoO_3 ($1 \cdot 10^{-3} \%$), встре-

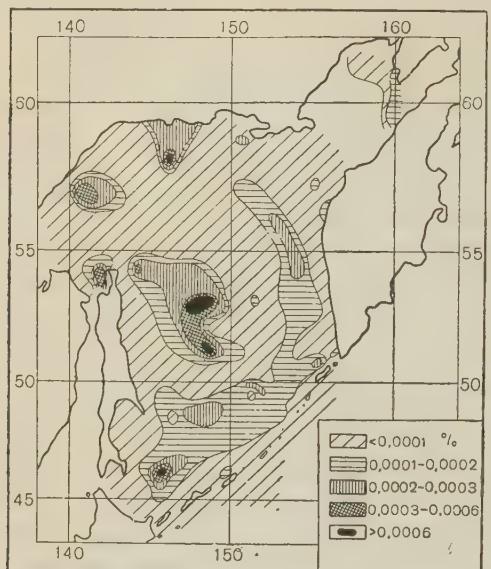


Рис. 1. Распределение MoO_3 в поверхностном слое осадков Охотского моря

ченное нами в Южной глубоководной впадине, также связано с повышенным содержанием марганца в глинистых илах.

Такое совпадение можно объяснить двумя причинами: во-первых, сорбцией молибдена взвесью гидроокисей марганца и, во-вторых, вторичным обогащением верхнего слоя осадка молибденом за счет перераспределения последнего при образовании минералов типа вадов. Накопление молибдена в соединениях марганца подтверждается данными Дж. Мюррея и А. Ренара (11), которые показали, что марганцевые конкреции содержат до 0,1% MoO_3 , и данными Р. Дитца (12), нашедшего в марганцевой конкреции 0,3% MoO_3 . Нами также были исследованы на содержание молибдена марганцевые конкреции, полученные из северо-восточной части Тихого океана. Концентрация молибдена в них оказалась равной 0,05% MoO_3 во внутренней части конкреции и 0,08% MoO_3 в ее наружном слое.

На северном мелководье область наивысших количеств MoO_3 обнаружена к югу от п-о. Лисянского, и тоже в алевритово-глинистых и глинистых илах. Высокое содержание молибдена в этом районе, по-видимому, обусловлено береговым сносом. Повышенные концентрации MoO_3 (от 3 до $6 \cdot 10^{-4} \%$) расположены отдельными пятнами в северо-западной части моря. Два из них характеризуются алевритово-глинистыми и глинистыми илами, а третье, примыкающее к северо-западной оконечности Сахалина, связано с песками. Это единственный случай повышенного содержания молибдена в песчаных осадках, представляющих собою выносы р. Амура.

Область, содержащая от 1 до $2 \cdot 10^{-4} \%$ MoO_3 , простирается широкой полосой вдоль гряды Курильских островов, а затем вдоль западного побережья Камчатки, нигде не примыкая к берегу, и проходит в основном по границе, отделяющей тонкозернистые осадки глубоководных впадин от прибрежных алевритов и песков. Внутри нее выделяются отдельные участки

концентрацией MoO_3 от 2 до $3 \cdot 10^{-4}\%$, связанные с тонкими осадками. зал. Шелихова область с концентрациями MoO_3 от 1 до $2 \cdot 10^{-4}\%$ расположена в устье Пенжинской губы и совпадает с песками и крупными алевритами. На севере зал. Шелихова находится область с концентрацией MoO_3 менее $1 \cdot 10^{-4}\%$, приуроченная к алевритово-глинистым и мелкоалевритовым пам. Осадки всей остальной площади дна моря содержат менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ MoO_3 и, за исключением

нескольких участков на северном мелководье и в центральной части моря, представляют собой пески и крупные алевриты. Низкое содержание молибдена в тонких осадках в данном случае, возможно, до некоторой степени обусловлено разбавляющим действием аутического кремнезема.

По своему поведению в процессах седиментации, по

классификации Н. М. Страхова⁽¹³⁾, молибден относится к III группе «элементов-спутников», т. е. микроэлементов, которые могут попадать в морские осадки, собираясь терригенной взвесью, а также гелями железа, марганца и алюминия. Распределение молибдена в осадках Охотского моря вполне согласуется с предложенной Н. М. Страховым⁽¹³⁾ схемой механической седиментации. Ахватываясь коллоидной взвесью, молибден накапливается в тонких осадках. Однако, обладая большой подвижностью, он подвергается вторичному перераспределению, концентрируясь в соединениях четырехвалентного марганца в окисленной зоне и, кроме того, в сульфидных соединениях восстановительной зоны. Таким образом, распределение молибдена в поверхностном слое зависит не только от накопления его в процессе седиментации, но и является результатом изменения осадков на ранней стадии диагенеза.

Для того чтобы выяснить поведение молибдена в процессе диагенеза, было исследовано несколько колонок из различных районов моря. Известно, что молибден имеет халькофильный характер^(4, 14), и накопление его связано с накоплением сульфидов^(4, 15). Поэтому мы сопоставили распределение молибдена по вертикали с распределением пиритной и сульфидной серы, которое в осадках Охотского моря было изучено Э. А. Остроумовым⁽¹⁶⁾. Умея возможности привести все наши данные, ограничиваемся наиболее

личными графиками (рис. 2).

Как видно из рис. 2а, содержание пиритной серы возрастает в верхних горизонтах осадка, где резко увеличивается количество молибдена, достигая $1 \cdot 10^{-3}\% \text{ MoO}_3$, т. е. наивысшего значения, встреченного в Охотском море. Далее кривые содержания пиритной серы и молибдена идут параллельно до горизонта 398—403 см, где количество пиритной серы заметно увеличивается, а молибдена — уменьшается. К низу колонки содержание молибдена снова повышается вместе с увеличением гидротроилита, а количество пиритной серы понижается.

На рис. 2б накопление пиритной серы носит более постепенный характер. Содержание сульфидной серы к низу колонки увеличивается за счет восстановления сульфатов. Количество молибдена быстро возрастает до горизонта

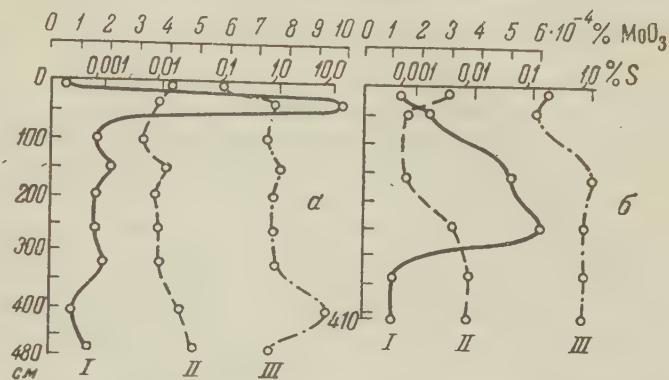


Рис. 2. (а и б). Распределение молибдена и разных форм серы в осадках Охотского моря по вертикали. I — MoO_3 , II — сера сульфидная (серы гидротроилита), III — сера пиритная. Процентное содержание и молибдена, и серы отнесено к сухому осадку

та 243—248 см, после чего резко падает — возможно, в силу миграции в верхние слои осадка.

Анализируя полученные данные, можно прийти к следующим заключениям. Как известно, в процессе диагенеза происходит пиритизация гидротроилита, причем последний, присоединяя свободную серу, претерпевает ряд изменений. Сначала, вероятно, образуется коллоидный минерал мельникит, который переходит в марказит и, наконец, в пирит, являющийся на более устойчивой формой дисульфида железа (17, 18).

Молибден, будучи халькофильным элементом и попадая в восстановительную зону осадка, первоначально концентрируется в сернистом железе — гидротроилите, очевидно, в виде сульфида. При переходе гидротроилита в дисульфид железа (вначале в мельниковит, являющийся коллоидной формой дисульфида) молибден остается связанным с ним. Только в дальнейшем ходе процесса диагенеза, на горизонтах порядка 2,5—3 м в толще осадков, поведение молибдена приобретает черты, отличные от поведения дисульфида железа (марказита или пирита). В то время как на большинстве исследованных станций содержание пирита вниз по колонке возрастает, количество молибдена уменьшается. Можно предположить, что когда коллоидная форма дисульфида железа переходит в кристаллическую, т. е. в марказит и далее в пирит, молибден теряет связь с этой формой дисульфида железа. При этом он, вероятно, частично остается в осадке в виде молибденита и частично переходит в коллоидное соединение или в форму растворимого сульфосоединения и поступает в иловую воду, пропитывающую осадок. Будучи весьма подвижным в водной фазе, молибден способен затем мигрировать в вышележащие слои осадка и вновь накапливаться там, образуя в ряде случаев заметные на графиках максимумы.

Следует отметить, что связь молибдена с сульфидами железа в углистых сланцах подробно исследовалась Д. Ф. Королевым (19). Изучая поведение молибдена в условиях восстановительной зоны, автор пришел к заключению, что молибден накапливается в тонкодисперсных сульфидах железа, а при переходе последних в кристаллическую форму теряет связь с ними. Таким образом, закономерность, наблюдающаяся в морских отложениях, сохраняется и в осадочных породах.

Кроме осадков Охотского моря нами были исследованы пять проб краевых глубоководных глин из северо-восточной части Тихого океана. В них было найдено от $2,26 \cdot 10^{-4}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ MoO_3 , т. е. хотя количество молибдена в пробах несколько больше, чем в осадках Охотского моря, полученные нами данные значительно ниже данных Гольдберга и Арниуса (8).

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Ферсман, Геохимия, 4, Л., 1939, стр. 180. ² А. П. Виноградов, Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, М., 1950, стр. 221, 222. ³ А. П. Виноградов, Геохимия, № 1, 6 (1956). ⁴ Р. К. Кигода, Е. В. Санделл, Geochim. et Cosmochim. Acta, 6, № 1, 35 (1954). ⁵ А. П. Виноградов, Усп. хим., 13, в. 1, 28 (1944). ⁶ А. П. Виноградов, Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, 3, 63 (1935). ⁷ К. Калле, Der Stoffhaushalt des Meeres, Leipzig, 1943, S. 187. ⁸ Е. Goldberg, G. O. S. Aggrenius, Geochim. et Cosmochim. Acta, 13, № 2/3, (1958). ⁹ Методы химического анализа минерального сырья, в. 1, М., 1955, стр. 10. ¹⁰ Э. А. Остроумов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 83 (1955). ¹¹ Ж. Мигг, А. F. Renard, Rep. Sci. Res. Voyage H. M. S. Challenger, 1873—1876, London, 1881, p. 583. ¹² R. S. Dietz, California J. Mines and Geology, 51, № 3, 209 (1955). ¹³ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 103 (1950). ¹⁴ К. Rankai, Th. G. Sahama, Geochemistry, Chicago, 1952, p. 625. ¹⁵ Д. Ф. Королев, Геохимия, № 5, 420 (1957). ¹⁶ Э. А. Остроумов, Тр. Инст. океанол., 22, 139 (1956). ¹⁷ Ф. В. Чухров, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 129 (1936). ¹⁸ И. И. Волков, Э. А. Остроумов, ДАН, 116, № 4, 645 (1957). ¹⁹ Д. Ф. Королев, Геохимия, № 4, 359 (1958).

ГЕОХИМИЯ

Е. С. ТИХОМИРОВА

К ГЕОХИМИИ Fe, Mn, P И «МАЛЫХ» ЭЛЕМЕНТОВ
В СЛАНЦЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НИЖНЕГО
ВОЛЖСКОГО ЯРУСА СРЕДНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 XI 1959)

В литературе (1, 4, 7, 12, 13) указывается, что горючие сланцы обогащены различными элементами. В большинстве работ, касающихся этого вопроса, отсутствует генетическая характеристика сланцев. Как известно (6, 8), сланцы могут накапливаться в различных фацевальных обстановках отличаются по составу исходного органического вещества. Поэтому пред-
ставляет интерес выявление элементарного состава и закономерностей его менения в различных сланценосных отложениях. Ниже приводятся ре-
зультаты такого исследования, выполненного под руководством Н. М. Стра-
ва, по породам зоны *Dorsoplanites panderi* J₃^{v1} Среднего Поволжья.

Штуфы пород для исследований были отобраны автором на Кашпирском днике и в обнажениях Общего Сырта. Кроме того, использован керновой материал из скважины № 1 (Озинки), любезно предоставленный С. С. Баковым. Химические анализы (свыше 1000 определений Fe, Mn, P, С_{огр}, СО₂ «малых» элементов — V, Cr, Ni, Cu, Co), выполненные И. Л. Нестеровой, провождались полуколичественным спектральным изучением.

Согласно данным автора и литературным материалам (2, 3, 5), нижневолж-
ие отложения представляют собой осадки нормального морского бассейна, сполагавшегося меридионально в пределах Волго-Печорской субгеосин-
имили. В центральной, наиболее глубоководной части (Сызрань, Озинки) капливались глинисто-карбонатные осадки и сланцы, по периферии сме-
вшияся песчано-глинистыми мелководными отложениями, почти бескар-
натными, ассоциирующимися с фосфоритовым конгломератом. Таким разом, принятая в геохимических профилях (см. рис. 1) последователь-
сть пород, располагающихся по степени карбонатности, отражает смену ловий осадконакопления от мелководных к более глубоководным.

Из анализа распределения Fe_{вал} по типам пород (рис. 1) видно, что коли-
чество его уменьшается с ростом содержания карбонатного материала вмещающих пород и сланцах; следовательно, наличие органиче-
го вещества не изменяет общей закономерности в размещении железа. Кроме того, количество данного элемента понижено в сланцах по сравне-
нию с вмещающими породами. Это указывает на то, что биогенное поступле-
ние железа в осадок не имело существенного значения. При пересчете на карбонатную навеску, содержание Fe_{вал} возрастает. Для уточнения ха-
рактера распределения железа между прибрежными и пелагическими фациями целесообразно вычислить относительные содержания, принимая коли-
чество Fe_{вал} в глинах за 1. Как видно на рис. 1а, концентрация железа в центральных частях водоема почти в 3 раза больше, чем в прибрежных. Сланцах интенсивность сдвига несколько меньше вследствие разбав-
ющего действия органического вещества.

Аналогично железу, содержание фосфора (рис. 1б) уменьшается по мере увеличения роли карбонатного материала. Однако его количество, в отличие от Fe_{вал}, в сланцах повышенено по сравнению с вмещающими породами.

Последнее обусловлено тем, что фосфор, являясь биогенным элементом, вносится в осадок преимущественно с органическими остатками. Содержание Р в породах испытывает значительные колебания, указывающие на энергичное перераспределение его в диагенезе. Как видно на рис. 2 б, носительные содержания фосфора, вычисленные так же, как для железа, во вмещающих породах держатся примерно на одном уровне. обнаружено

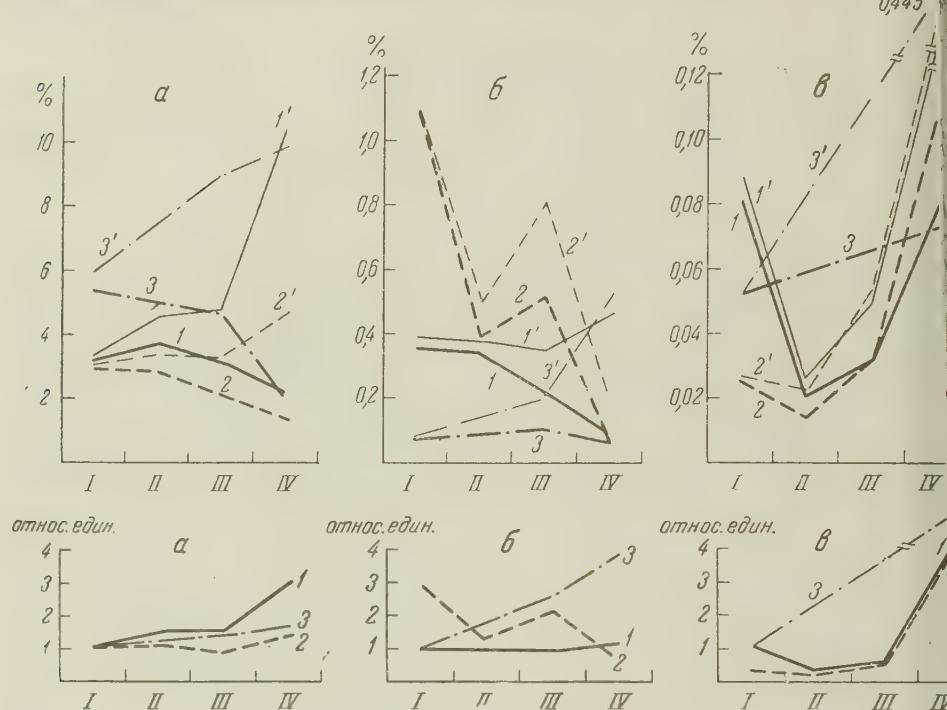


Рис. 1. Распределение $Fe_{вал}$ (а), Р (б) и Mn (в) по типам пород. I — глины и сланцы известковистые, II — глины и сланцы известковистые, III — глины и сланцы известковистые, IV — мергели и сланцы сильно известковые. 1 — вмещающие породы, 2 — сланцы, 3 — нижнефранкские отложения; 1' — 3' — то же, соответственно в пересчете на карбонатное вещество

вая незначительный сдвиг повышенных содержаний в сторону мергелей. В сланцах относительные содержания Р снижаются.

Распределение Mn характеризуется следующими основными чертами (рис. 1 в): 1) в отличие от Fe и Р, абсолютное количество его возрастает в мере увеличения содержания известковистого материала; исключение составляют бескарбонатные глины, несколько обогащенные этим элементом; 2) содержание Mn в сланцах в большинстве случаев меньше, чем во вмещающих породах и следовательно, органическое вещество не способствует его концентрации. Пересчет на бескарбонатную часть показывает, что содержание Mn резко увеличивается в известковистых породах. Это свидетельствует об интенсивном выносе его в центральные части водоема и вполне согласуется с результатами исследований по другим бассейнам (^{10, 11}). Контрастность в распределении Mn заметна еще отчетливее при вычислении относительных содержаний. Как видно на рис. 1, степень концентрации Mn в пелагических частях водоема несколько превышает таковую для железа.

В распределении всех «малых» элементов, кроме Со (табл. 1), прослеживается выявленная для Fe и Р тенденция к уменьшению содержания количества карбонатного материала. Количество Со, в отличие от других элементов, держится приблизительно на одном уровне, несколько возрастая в известковых разностях. Из сравнения содержания элементов

нцах и вмещающих породах (табл. 1) вытекает, что количество V и в первых не только не повышено, но, наоборот, снижается, а содержание Ni испытывает незакономерные колебания, обнаруживая максимумы то

Таблица 1

Распределение V, Cr, Ni, Co и Cu J^{vi}₃

	Глины	Глины известковистые	Глины известковые	Мергели	Сланцы	Сланцы известковистые	Сланцы известковые	Сланцы сильно известковые
	Во вмещающих породах					В сланцевых породах		
адий	0,0179	0,0123	0,0095	0,0041	0,0132	0,0109	0,008	0,0011
едение	0,0188	0,0147	0,0146	0,0213	0,0138	0,0128	0,0122	0,0025
тносит.	1	0,78	0,77	1,13	0,73	0,68	0,65	0,13
им	0,0108	0,0097	0,0073	0,0056	0,0092	0,0073	0,007	0,0007
редение	0,0115	0,0115	0,0114	0,0163	0,0096	0,0086	0,0110	0,0020
тносит.	1	1	0,98	1,4	0,8	0,7	0,9	0,17
ель	0,0097	0,0066	0,0086	0,0030	0,0096	0,0114	0,0088	0,0022
редние	0,0100	0,0079	0,0129	0,0141	0,0100	0,0133	0,0133	0,0058
тносит.	1	0,8	1,20	1,41	1	1,33	1,33	0,58
альт	0,0011	0,0013	0,0017	0,0014	0,0013	0,0014	0,0018	0,0013
редние	0,0012	0,0016	0,0027	0,0059	0,0014	0,0017	0,0027	0,0036
тносит.	1	1,33	2,25	4,9	1,16	1,42	2,25	3
ль	0,0036	0,0026	0,0017	0,0003	0,0050	0,0050	0,0035	0,0009
редние	0,0038	0,0031	0,0052	0,0022	0,0052	0,0058	0,0053	0,0027
тносит.	1	0,8	0,7	0,6	1,4	1,5	1,4	0,7

Примечание. В табл. 1 над чертой — в процентах на натуральную породу, под чертой — в пересчете на бескарбонатное вещество.

глинах, то в сланцах. Количество кобальта очень незначительно увеличено в сланцах за исключением наиболее известковистых зонностей, и только концентрация Cu устойчиво повышена в сланцах по сравнению с глинами. Таким образом, биогенное поступление в адок имело существенное значение для Cu и, возможно, для Co. Переходит на бескарбонатное вещество показывает, что во вмещающих породах количество всех элементов, за исключением Cu, несколько возрастает в мергелях, а в сланцах — снижается (кроме Co). Это свидетельствует о том, что в период накопления сланцевых пород общая тенденция к выносу элементов в центральные части бассейна была меньше, чем во время образования терригенных отложений. Как видно на табл. 1, относительные содержания V, Cr и Ni во вмещающих породах изменяются однотипно: очень значительно уменьшаются в карбонатных глинах и возрастают в мергелях. В то же время в последних содержание Co резко увеличивается, а Cu снижается. Относительные количества элементов в сланцах уменьшаются, за исключением Co, количество которого, так же как и во вмещающих породах, довольно сильно возрастает. Таким образом, в период образования вмещающих пород наиболее интенсивно мигрировал Co и наименее интенсивно — Cu, Cr и Ni в пелагических фациях накапливались приблизительно 1,5 раза сильнее, чем в периферических. Вынос V был незначительным. Во время образования сланцевых пород тенденцией к миграции в центральные части бассейна характеризовался только Co.

Распределение элементов в породах J^{vi}₃ можно сопоставить с таковыми других отложениях, по которым выполнялись аналогичные исследования, включая

Таблица 2
Относительные содержания V, Cr, Ni, Co, Cu в нижнегранских отложениях Второго Баку

	Аргиллиты	Глины известковые	Мергели
Ванадий	1	1,28	1,06
Хром	1	0,89	0,89
Никель	1	1,46	1,39
Кобальт	1	1,12	0
Медь	1	1,23	2,21

например с нижнефранскими (10). Из сравнения (рис. 1, табл. 2) следует, что общий характер в распределении элементов сохраняется — отличия касаются лишь деталей. Это свидетельствует о том, что процессы седиментогенеза в основных чертах были сходными, но в каждое время имели свои специфические особенности. Последние сводятся к следующему. 1. Содержание элементов в отложениях J_3^{vi} , так же как и в нижнефранских, не выходило за пределы средних (кларковых) значений, а в некоторых случаях стоит даже несколько ниже этих величин (например, Fe, Cr, Co, Cu). Исключение составляет фосфор, количество которого несколько повышено в J_3^{vi} (особенно в сланцах). 2. Кобальт и валовое железо (в период образования вмещающих пород) в нижневолжское время имели более отчетливый сдвиг в вышенных содержаний в пелагические части бассейна, чем в нижнефранской. У Р, Mn и Cu, наоборот, аналогичный сдвиг наблюдается в отложениях нижнефранского возраста. 3. Контрастность в распределении ванадия и никеля в нижнефранский век и в период накопления вмещающих пород J_3^{vi} была приблизительно одинакова, хотя характер размещения ванадия по типу пород несколько отличался. Резко снижался вынос этих элементов во время образования сланцевых отложений. 4. Хром наименее энергично мигрировал в период накопления сланцев J_3^{vi} . Из изложенного следует, что большинство элементов выносилось менее интенсивно в нижневолжское время. При этом наблюдается некоторая перестройка миграционных рядов элементов. Если в нижнефранское время по интенсивности выноса можно было составить, в мере убывания, следующий ряд: Mn, P, Fe, Cu, Ni, V, Cr и Co, — то в нижневолжское они располагались так: Co, Mn, Fe, P (?), Cr, Ni, V, Cu, что связано с разными палеогеографическими условиями накопления осадков.

Выявленный характер размещения элементов позволяет уточнить представления о формах их миграции. Согласно данным Н. М. Страхова (9, 10), смещение максимума содержания элементов в сторону пелагических карбонатных осадков свидетельствует о миграции их преимущественно в виде растворов. Таким образом, перемещение Fe, Mn и Co в нижневолжское время происходило большей частью в растворенном состоянии. Соотношение между формами миграции остальных элементов менялось во времени. В период накопления вмещающих отложений у Cr, Ni и, возможно, P вынос в виде растворов преобладал над миграцией в сорбированном состоянии. Во время образования сланцевых пород перенос этих элементов осуществлялся преимущественно в сорбированном виде — на глинистых частицах. Миграция элементов в форме растворов и в сорбированном состоянии свидетельствует об интенсивных процессах химического выветривания материнских пород в области сноса. Оно могло осуществляться в условиях жаркого влажного климата на низменном континенте, благодаря чему разложение аллювиальных материалов происходило с наибольшей полнотой и продукты выветривания выносились в виде растворов, а также коллоидно-дисперской механической взвеси, сорбированной на своей поверхности различные элементы.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
11 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова, Изв. АН СССР, сер. № 3 (1930). ² Атлас литолого-фациальных карт Русской платформы, 2, Мезозой, М.—, 1952—1953. ³ С. С. Баков, Тр. Инст. геол. АН ЭстССР, 1 (1956). ⁴ К. Краускопф, Сборн. статей, Проблемы рудных месторождений, ИЛ, 1958. ⁵ Н. Страхов, Бюлл. МОИП, 12, 2 (1934). ⁶ Н. М. Страхов, Пробл. сов. геол. № 1 (1934). ⁷ Н. М. Страхов, Тр. Моск. геол.-разв. инст. им. Орджоникидзе, 7 (1934). ⁸ Н. М. Страхов, Доманиковая фация Южного Урала, Тр. Инст. геол. наук, геол. сер., в. 16, № 6 (1939). ⁹ Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954. ¹⁰ Н. М. Страхов, Э. С. Залманзон, Т. Иност. геол. наук АН СССР, в. 155 (1955). ¹¹ Е. С. Тихомирова, ДАН, 117, № 1 (1957). ¹² К. В. Краускопф, Geochimica et Cosmochimica Acta, 9 (1956). ¹³ F. Leutwein, Freiberger Forschungshefte, Reihe C, № 30, 28 (1956).

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

А. Ю. РОЗАНОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ АРХЕОЦИАТАХ ГОРНОЙ ШОРИИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 5 VI 1959)

Вопрос о систематическом положении археоциат в настоящее время не может считаться окончательно решенным. Это связано, в первую очередь, с различным толкованием значения центральной полости, обычно имеющейся у археоциат, представляющих собою кубок с двумя стенками (наружной и внутренней), между которыми могут еще располагаться перегородки и днища. В этой связи большой интерес представляет изучение всевозможных образований, развивающихся в центральной полости. При изучении археоциат, собранных Л. Н. Репиной в бассейне реки Мрас-су (Горная Шория), был обнаружен ряд форм, представленных новыми родами и видами, у которых в центральной полости наблюдается возникновение основных скелетных элементов, обычно характерных только для интерваллума.

Сем. COSCINOCYATHIDAE TAYLOR

Clathricoscincus Zhur

Clathricoscincus inopinatus sp. n.

Рис. 1 а — в

Тип вида обр. 182, шл. 9 а, б, в, коллекция ГИН № 1-3/3448.

Узкоконический кубок диаметром до 12 — 15 мм. Наружная стенка, толщиной 0,025 мм, построена вертикальными пластинами, отходящими от очередного загнутого вниз днища по 4 — 6 пластин на интерсептум, и горизонтальными стерженьками, образующими с пластинами поры прямоугольного сечения с несколько округленными углами. Размер пор $0,05 \times 0,07$ мм. Горизонтальных стерженьков 8 — 10 на интертабулум. Толщина пластинок 0,025 мм, толщина стерженьков 0,01 мм. Днища выпуклые с 11 межсептальными рядами пор при диаметре кубка 10,5 мм и 15 при диаметре 14 мм и 2—3 радиальными рядами пор, диаметр которых 0,05 мм; перегородки прямые, редко чуть изогнутые с 14 — 20 вертикальными рядами пор диаметром 0,05 мм. Перегородки у внешнего края утолщенные, в поперечном сечении стреловидные, несколько меньше перегородки утолщены у внутренней стенки. Ширина интерваллума 1,7 мм, отношение сторон интерсептальных камер обычно 1 : 5. Интерваллум иногда с поперечными и продольными вмятинами и пережимами. Септальный коэффициент 8,3 мм при диаметре 12 мм и 9,5 при диаметре 9 мм. Внутренняя стенка с простыми порами по 2—3 вертикальных ряда на интерсептум. Диаметр пор 0,05—0,1 мм. Поры прикрыты мелкими козырьками. Расстояние между днищами 0,5 мм. От *Clathricoscincus infirmus* (Vologdin) отличается септальным коэффициентом, числом вертикальных пластин наружной стенки, отсутствием пузырчатой ткани и др.

Р. Мрас-су, кл. Пьянковский, нижний кембрий, верхи базаихского горизонта.

Tomocyathus gen. n.

Тип рода *Tomocyathus operosus* gen. et sp. n.

Наружная стенка с крупными порами, прикрытыми с наружной стороны мелкопористой оболочкой. Такое строение, по-видимому, является зачатком ветвистых пор. Перегородки прямые, иногда слегка изогнутые, мелкопористые; днища выпуклые, мелкопористые, равномерно расположенные. В интерваллуме развита пузырчатая ткань. Внутренняя стенка звездчатая. Поры внутренней стенки простые. От рода *Asterocyathus* Vologd. отличается строением наружной стенки и значительным развитием пузырчатой ткани. Из-за небольшого количества материала условно пока относится к сем. *Coscinocyathidae* Taylor. В дальнейшем возможно выделение самостоятельного семейства, основным отличием которого будет строение наружной стенки.

Tomocyathus operosus gen. et sp. n.

Рис. 1 д, е

Тип вида обр. 178, шл. 1, коллекция ГИН № 5/3448.

Кубок с более или менее правильным округлым сечением, диаметром 17 мм. Наружная стенка с внутренней стороны с крупными округлыми, иногда чуть вытянутыми порами диаметром 0,15—0,25 мм, а с наружной стороны — мелкими, диаметром 0,04 мм (рис. 1 е). Толщина наружной стенки 0,3 мм. Число вертикальных рядов пор для крупных 2—4, для мелких не установлено. Ширина интерваллума 3,5—4 мм. Септальный коэффициент 2,1. Перегородки толщиною от 0,05—0,07 мм с частыми порами диаметром 0,1 мм. Число вертикальных рядов пор перегородок около 20. Днища с частыми порами диаметром 0,07 мм. Число рядов пор между перегородками 5—6. Ширина интерсептумов 0,9—1,5 мм. Внутренняя стенка гофрирована с простыми сотовидными порами диаметром 0,09 мм, с 6—9 вертикальными рядами пор на интерсептум. Толщина стенки 0,12 мм. В поперечном сечении концы звездочек выступают обычно на 0,5 мм. Пузырчатая ткань заходит иногда в центральную полость. Р. Мрас-су, полевой стан выше устья Узаса, нижний кембрий, верхи базаихского горизонта.

Membranacyathus gen. n.

Тип рода *Membranacyathus repinae* gen. et sp. n.

Кубок узкоконической формы. Наружная стенка имеет крупные поры, прикрыты оболочкой с мелкими порами. Внутренняя стенка также с крупными порами, прикрытыми со стороны центральной полости оболочкой с мелкими порами. Перегородки и днища мелкопористые. От рода *Tappuia* *cyathus* Vologdin (2) отличается строением наружной стенки, от рода *Mrasocyathus* Krasn. — строением внутренней стенки. К сем. *Coscinocyathidae* Taylor также относится условно.

Membranacyathus repinae gen. et sp. n.

Рис. 1 ж, з

Тип вида обр. 191, шл. 1, коллекция ГИН № 4/3448.

Кубок длиною 15—20 мм и диаметром 9—10 мм. Наружная стенка с большими порами диаметром 0,25 мм по 1, реже 2, на интерсептум, с наружной стороны прикрытыми мелкопористой пленкой с порами диаметром 0,03 мм, обычно по 4—8 вертикальных ряда на каждую большую пору. Перегородки с простыми порами по 10—12 вертикальных рядов на интерваллум диаметром 0,1 мм. Днища слегка выпуклые, с простыми порами по 4—5 рядов на интерсептум и 12—14 на интерваллум. Диаметр пор 0,05—0,06 мм. Ширина интерваллума 4—5 мм. Внутренняя стенка построена также, как и наружная, но крупных пор, диаметром 0,12 мм, по 2—4 на интерсептум, а мелких по 2—3 на каждую крупную (диаметр 0,03—0,04 мм).

Р. Мрас-су, 1,5 км выше по течению от устья Мазаса. Нижний кембрий, верхи базаихского горизонта.

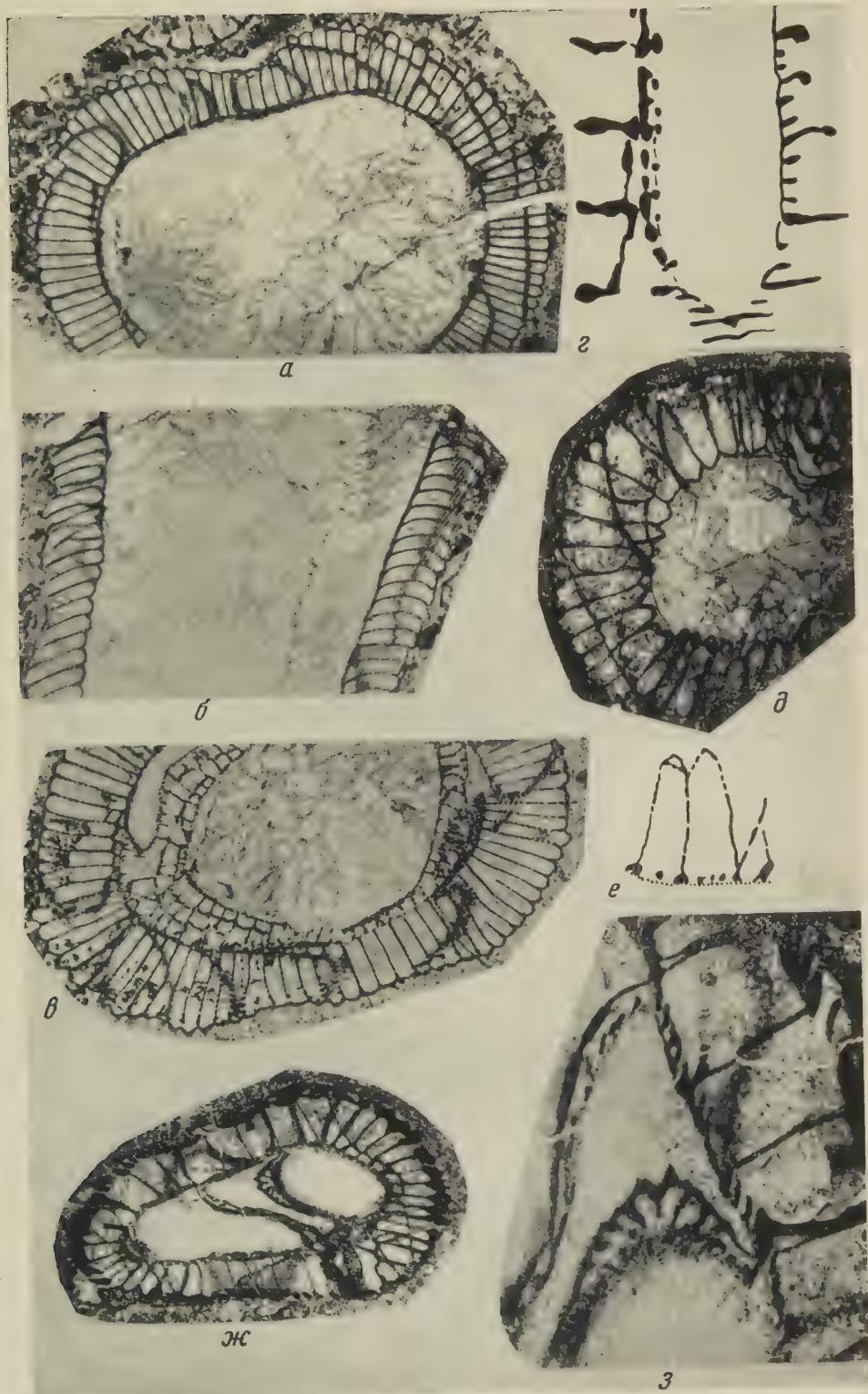


Рис. 1. *a* — *Clathricoscinus inopinatus* sp. n., поперечное сечение, $6\times$; *б* — то же, продольное сечение, $6\times$; *в* — то же, поперечное сечение, виден вторичный интерваллум, $8\times$; *г* — то же, участок перехода внутренней стенки старого интерваллума в наружную стенку нового, $50\times$; *д* — *Томосциатус оперосус* gen. et sp. n., поперечное сечение с защемленным повреждением, $3\times$; *е* — то же, зарисовка пористой оболочки наружной стенки, $5\times$; *ж* — *Мембранациатус геринае* gen. et sp. n., склоненное сечение, $4\times$; *з* — то же, участок, где видно сходство строения внутренней стенки кубка с одной из стенок перемычки, $12\times$

У одной из описанных форм можно наблюдать интересные явления, возникающие при залечивании организмом поврежденных частей. Так, у экземпляра *Tomoscyathus operosus* gen. et sp. n. в шлифе видны сохранившиеся бломки перегородок и внутренней стенки, которые скреплены большим количеством пузырчатой ткани, значительно менее развитой в других частях кубка. Со стороны центральной полости все подвергшиеся разрушению интерсептальные камеры перекрыты вновь образовавшейся внутренней стенкой, которая уже не обнаруживает звездчатого строения, характерного для неповрежденной части кубка, где на каждый интерсептум приходится один луч звезды. Скелетные элементы, непосредственно примыкающие к зоне повреждения, значительно утолщены и лишены пористости. В этом случае реакция организма на повреждение выразилась в образовании более толстых пленок пузырчатой ткани, утолщении соседних с повреждением элементов и образовании, наконец, новой внутренней стенки. В результате мы имеем, с одной стороны, частичное восстановление, выразившееся в образовании новой внутренней стенки, и с другой — изоляцию поврежденной части.

У другого описанного выше экземпляра *Clathricoscinus iopinatus* sp. n. (рис. 1 б—г) в центральной полости обнаруживается образование, отвечающее по своему строению интерваллуму, но не замкнутое в кольцо. Дополнительный интерваллум тесно связан со старым и возник, по-видимому, при выпячивании тела археоциата в центральную полость, вследствие какого-то повреждения (?). На первой стадии новый интерваллум не отделяется от старого, и происходит всего-навсего как бы увеличение по ширине в 1,5—2 раза за счет удлинения перегородок. Затем некоторое время интерваллумы разделены только внутренней стенкой кубка. Позднее происходит полное обособление нового интерваллума с образованием новой стенки, построенной по типу наружной. В шлифе можно наблюдать постепенное изменение строения стенки, меняющей свой облик с внутренней на наружную (рис. 1 в, г). Таким образом, в результате внутри кубка образовался новый полный интерваллум с теми же признаками рода и вида *Clathricoscinus iopinatus* sp. n., отличающийся менее правильным строением перегородок, менее правильными очертаниями пор днищ, а также более массивным строением основных скелетных элементов. Интересно, что для этого рода И. Т. Журавлевой⁽³⁾ отмечается тенденция к образованию колоний, к почкованию, а также к образованию всевозможных вмятин наружной стенки. Описанное выше явление вряд ли можно связать с почкованием и следует, по-видимому, относить к патологическим явлениям.

Подобное явление наблюдается и у описанного здесь *Membranacyathus eripae* gen. et sp. n., у которого можно видеть образование нового узкого интерваллума, шириной 0,4—1 мм, разделяющего центральную полость. Это образование имеет две стенки и зачаточные перегородки, но оно значительно уже основного интерваллума. Одна из стенок отвечает по своему строению внутренней стенке кубка (рис. 1 з), другая более напоминает наружную. И внутренняя, и наружная стенки нового интерваллума непосредственно отчленяются от внутренней стенки кубка. Кроме того, в центральной полости этого кубка наблюдается еще одна перемычка, в которой совершенно четко выделяется стенка, отвечающая внутренней стенке кубка, другая — с редкими крупными порами, но по своим признакам значительно менее близкая к наружной стенке кубка, чем в предыдущем случае. Между этими стенками перегородок наблюдать не удается. Ширина этого образования еще меньше, чем в предыдущем случае (0,4 мм).

В местах сопряжения старого интерваллума с новыми образованиями происходит утолщение скелетных элементов интерваллума, что можно интерпретировать как обособление одной части организма от другой, возможно поврежденной, где новые образования в центральной полости могли заменять отмершую часть кубка. Здесь, как и в предыдущем случае, видны постепенные переходы от внутренней стенки кубка к наружной стенке новых

образований. Эти образования тоже очень трудно связать с образование колоний или почкованием.

Таким образом, мы наблюдаем образования, развивающиеся в центральной полости, по своему строению отвечающие элементам основного скелета кубка. Возникновение нового неполного интерваллума или интерваллума разделяющего центральную полость, с двумя стенками-перегородками днищами — явление очень редкое, но чрезвычайно интересное с точки зрения понимания значения и функций центральной полости и возможностей расположения в ней «мягкого тела» археоциата⁽¹⁾. Особенно интересен в этой связи образование стенки, построенной однотипно с наружной стенкой кубка, и непосредственный переход внутренней стенки в наружную. Для объяснения подобного явления, по-видимому, следует предположить наличие полностью или частично свободной от мягких тканей центрально полости. В противном случае возникновение подобных образований было бы маловероятно.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
1 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Вологдин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1948). ² А. Г. Вологдин, ДАН, 116, № 3 (1957). ³ И. Т. Журавлева, ДАН, 104, 4 (1955).

ЦИТОЛОГИЯ

Л. П. ЛИПЧИНА, О. К. ШИЯТАЯ, Г. Г. АФАНАСЬЕВ
и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**ПОДАВЛЕНИЕ МИТОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАКОВЫХ КЛЕТОК
ЧЕЛОВЕКА В КУЛЬТУРЕ ТКАНЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
ИНГИБИТОРОВ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ**

Опухолевые клетки при воздействии *in vitro* пропилгаллатом (ПГ) существенно изменяют свой метаболизм и теряют способность к перевивке и эксплантации (1-3). Следовало ожидать, что обработка ингибиторами должна приводить к подавлению процесса размножения опухолевых клеток в условиях их роста.

В настоящей работе в культуре тканей установлено, что воздействие ПГ подавляет митотическую активность раковых клеток человека (рак шейки матки HeLa) и соответственно тормозит рост культуры. При определенных концентрациях ПГ этот эффект является избирательным (рост культуры клеток нормального эпителия не подавляется).

Исследования проводились на клоновых штаммах клеток рака шейки матки (HeLa-5) и клеток нормального эпителия человека (580-1) *. Культивирование велось по методу однослойных тканевых культур в синтетической среде Паркера с добавлением 10% сыворотки человека. Пропилгаллат растворялся в питательной среде при нагревании до 65° в течение 10 мин. Питательная среда для контрольных культур (не содержащая ПГ) также прогревалась в течение 10 мин. В некоторых сериях опытов ПГ растворялся в жидкости Тироде, смешанной с сывороткой крови человека (1 : 10). Пропилгаллат применялся в трех концентрациях: 0,15; 0,30 и 0,60 мг/мл. Величина рН среды, содержащей ПГ, практически не изменялась. Культуры подвергались воздействию ПГ на 2 и 3 день после очередного пассажа в течение 1; 3 и 24 час. Затем питательная среда, содержащая ингибитор, заменилась обычной средой. Соответственно сменялась среда и в контрольных культурах. В ходе эксперимента велось прижизненное наблюдение за ростом культур, при этом подсчитывалось число клеток в опытных и контрольных культурах (высевалось одинаковое количество клеток HeLa и нормального эпителия). Часть культур фиксировалась (по Шабадашу) непосредственно после окончания воздействия ПГ и спустя 5 дней. Препараты окрашивались гематоксилином Караччи, метиловым зеленым — пиронином и по Фельгену.

Митотическая активность определялась следующим образом. Препарат с культурой условно разделялся на 10 полей. В каждом поле сосчитывалось число митозов на 200 неделящихся клеток. В случае больших колебаний в числе митозов подсчет велся в каждом поле не на 200, а на 300 или 400 клеток. Таким образом подсчитывалось количество митозов на 2000, 3000, 4000 неделящихся клеток и определялось среднее значение на 1000 клеток. Последнее и служило показателем митотической активности. Подсчет митозов проводился с учетом фаз митоза и их отклонений от нормы.

* Штамм получен в лаборатории А. Д. Тимофеевского.

Некоторые, оставшиеся нефиксированными, культуры пассировались для проверки способности клеток к дальнейшему размножению.

Воздействие на раковые и нормальные клетки ПГ в концентрациях 0,3 и 0,6 мг/мл в течение 24 час. приводит к полной остановке митотического процесса, тотальной фрагментации хромосом (рис. 1), последующим дистрофическим изменениям клеток, находящихся в стадии интеркинеза, а также к утрате способности клеток к дальнейшему пассированию. При этой концентрации ПГ избирательного действия на раковые клетки не отмечается (подавляется также и митотическая активность нормального эпителия).

Таблица 1

Стадия митоза	HeLa		Нормальный эпителий	
	контроль	опыт	контроль	опыт
Профаза	2	—	2	3
Метафаза	39	15	23	30
Анафаза	1	—	—	—
Телофаза	3	—	6	3
Всего	45	15	31	36

лены исключительно метафазами. Рост культур был резко заторможен. На рис. 2 представлена разница в росте опытных и контрольных культур раковых клеток.

Подсчет клеток во флаконах с культурами ракового и нормального эпителия подтвердил избирательное действие ПГ на раковые клетки. Ниже приведены результаты одного из подсчетов, произведенного через 5 дней после 24-часового воздействия ПГ.

	Контроль	Опыт
HeLa	1 780 000	167 000
Нормальный эпителий	1 040 000	1 122 000

Менее продолжительное воздействие ПГ (1 и 3 часа) также показывает отчетливое избирательное действие на митозы в раковых клетках (табл. 2). Подсчет митозов производился спустя 5 дней после 1- и 3-часовой обработки культур ПГ (0,15 мг/мл).

Из табл. 2 видно, что общее число митозов в раковых клетках уменьшается в 2 и 2,5 раза. Число профаз падает с 9 до 1—2. В имеющихся анафазах обнаруживаются хромосомные перестройки (хромосомные мосты, фрагменты—рис. 3). Рост культур замедляется. Формируются жемчужинообразные комплексы (рис. 4), которые можно рассматривать как проявление дифференцировки раковых клеток.

Обработка ПГ значительно увеличивает количество хромосомных aberrаций. Число митозов с хромосомными перестройками (при суммарном рассмотрении анафаз, содержащихся во всем препарате культуры) в 3—4 раза превышает число хромосомных aberrаций в контрольных культурах. Следует подчеркнуть, что в клетках

Таблица 2

Стадия митоза	HeLa			Нормальный эпителий	
	контроль	опыт	1 час	3 часа	контроль
Профаза	9	2	1	6	4
Метафаза	33	20	16	18	15
Анафаза	4	2	1	2	1
Телофаза	6	2	2	3	5
Всего	52	26	20	29	25



Рис. 1. Фрагментация хромосом делящейся клетки (HeLa) при воздействии ПГ в концентрации 0,3 мг/мл. 900 ×

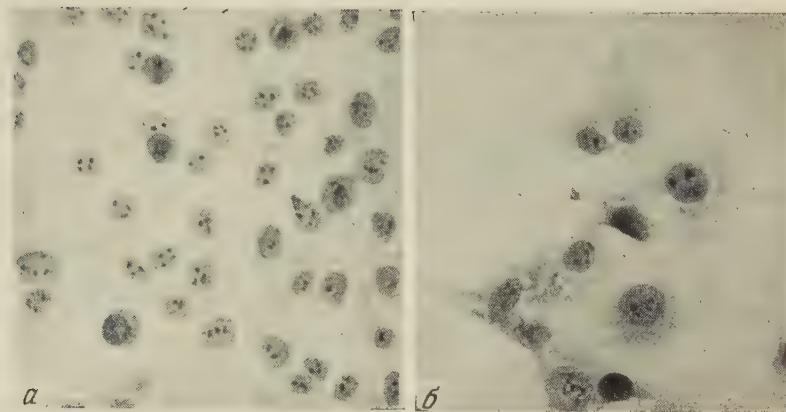


Рис. 2. Культуры HeLa, необработанная ПГ (а) и обработанная в течение 24 часов ПГ в концентрации 0,15 мг/мл (б)



Рис. 3. Типы хромосомных перестроек в раковых клетках (HeLa)

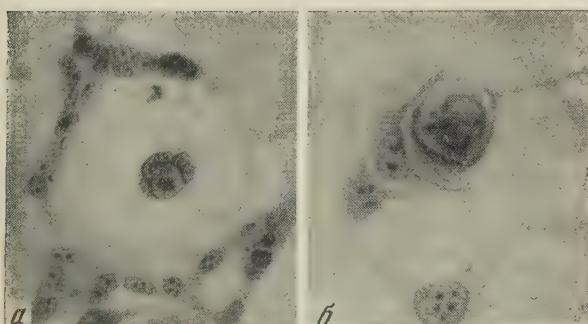


Рис. 4. Формирование «жемчужин» в культуре HeLa при воздействии ПГ 0,15 мг/мл: а — культура HeLa с «жемчужинообразными» комплексами, 100 ×, б — «жемчужины», 600 ×

нормального эпителия в результате обработки ПГ также появляется значительное число анафаз с хромосомными мостами. Однако митотическая активность клеток при этом практически не снижается.

Действие ПГ не ограничивается эффектом перестройки хромосом. Факты остановки митозов на стадии метафазы (табл. 1), задержки вступления клеток в профазу (табл. 2) указывают, что пропилгаллат изменяет метаболизм опухолевых клеток в условиях их роста и размножения. Известно, что химические соединения, близкие к пропилгаллату, действуют на митозы, подавляя в клетках синтез нуклеиновых кислот и окислительно-восстановительные процессы (4).

Перестройка хромосом, вызванная воздействием ПГ, аналогична эффекту воздействия радиомиметических веществ (5) и свободных радикалов (6). Известно также, что свободные радикалы могут подавлять митотическую активность интенсивно размножающихся нормальных клеток (7,8). Отсюда можно полагать, что наблюдаемые нами эффекты перестройки хромосом и подавления митотической активности имеют в своей основе свободно-радикальный механизм. Свободные радикалы при воздействии ПГ на клетки могут возникать в процессе его окисления в клеточном субстрате.

Одной из причин наблюдавшегося в наших опытах избирательного действия ПГ может быть различие в содержании природных ингибиторов в опухолевых и нормальных тканях.

Авторы выражают благодарность действительному члену АМН СССР А. Д. Тимофеевскому за внимание к работе и обсуждение результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 XII 1959

Институт экспериментальной и клинической онкологии
Академии медицинских наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. М. Эмануэль, Л. П. Липчина, И. И. Пелевина, Т. Э. Липатова, ДАН, 124, № 5 (1959). ² Н. М. Эмануэль, Л. П. Липчина, И. И. Пелевина, ДАН, 125, № 2 (1959). ³ Н. М. Эмануэль, Е. А. Нейфах, ДАН, 130, № 2 (1960). ⁴ J. Biesel, *Mitotic Poisons and the Cancer Problem*, Amsterdam, 1958. ⁵ Р. С. Коллер, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 68, № 3 (1958). ⁶ Н. П. Дубинин, Б. Н. Сидоров, Н. Н. Соколов, ДАН, 128, № 1 (1956). ⁷ J. Garson, *Rev. Belg. pathol. et med. exper.*, 25, № 5 (1956). ⁸ P. Desaive, J. Garson, J. Varetto-Denoel, *C. R. Soc. Biol.*, 150, № 4 (1956).

Е. А. ПОЖИДАЕВ

ИЗБЫТОЧНАЯ ОВУЛЯЦИЯ ПОСЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО
ОБЛУЧЕНИЯ КРЫС

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 12 XII 1959)

По данным Рёсселя (¹⁻³), после однократного тотального рентгеновского облучения мышей в дозе 400 г количество желтых тел в их яичниках не только не уменьшается, но в течение примерно 2 недель возрастает. Путем подсчета яиц, вымытых из яйцеводов через 24 часа после овуляции, Рёссель и др. было доказано, что все желтые тела соответствуют овуляциям и что в интервале от 1,5 до 3,5 дней, а возможно и до 16,5 дней после облучения у осемененных самок наблюдается повышенное абсолютное количество оплодотворенных яиц.

Этот факт интересен радиобиологически, поскольку до сего времени имеется очень мало данных по вопросу о стимулирующем действии ионизирующих излучений. Но нас занимала по преимуществу эмбриологическая сторона этого вопроса. В наших опытах по изучению влияния рентгеновского облучения крыс на последующее развитие зародышей, возникших из облученных яйцеклеток, мы также наблюдали значительное увеличение числа желтых тел в яичниках по сравнению с таковыми у контрольных животных. Сопоставление факта избыточных овуляций у облученных животных с эмбриологическими фактами дало возможность биологически их осмыслить.

Работа проведена на белых крысах одного возраста, весом 150—180 г. Облучение проводилось на аппарате РУМ-ЗМ. Условия облучения: напряжение 180 кв, сила тока 15 ма, фильтр Си 0,5 мм + А1 1,0 мм. Фокусное расстояние 40 см, поле 20 × 20 см. Общая доза 600 г.

Были проведены следующие серии опытов: тотальное облучение самок облучение обоих яичников с экранизацией прочих частей тела; экранизация обоих яичников с облучением остальных частей тела самки; облучение одного яичника с экранизацией остальных частей тела самки; экранизация одного яичника с облучением прочих частей тела.

Таблица 1

Явление избыточной овуляции после рентгеновского облучения крыс до беременности (доза 600 г)

	Число беременных крыс	Число желтых тел	
		всего	на 1 крысу
Контроль	68	709	10,4±0,3
Тотальное облучение крыс	54	796	14,6±0,6
Облучение обоих яичников с экранизацией прочих частей тела	49	784	16,0±0,6
Экранизация обоих яичников с облучением прочих частей тела	44	493	11,2±0,4

Результаты первых трех серий опытов можно видеть в табл. 1. При общем облучении самок среднее число желтых тел на одну крысу превосходит квадратичное в контроле на 4,2 (ошибка разности $+0,6$), а при облучении изолированных яичников — на 5,6 (ошибка разности $+0,7$). Если же у облученных животных яичники были экранированы, то разность среднего числа желтых тел на одну крысу с таковым в контроле была недостоверна ($1,8 \pm 0,5$). Из этих данных следует, что причина увеличения числа овуляций под действием рентгеновских лучей лежит в самих яичниках.

Таблица 2

вление суперовуляции после рентгеновского облучения одного яичника (доза 600 г)

	Число бременных крыс	Сторона тела	Число желтых тел		Число имплантаций	
			всего	на 1 крысу	всего	на 1 крысу
Облучение одного яичника с экранизацией прочих частей тела	109	Облученного яичника	611	$5,6 \pm 0,4$	285	$2,6 \pm 0,2$
		Экранированного яичника	802	$7,4 \pm 0,3$	602	$5,5 \pm 0,2$
Экранизация одного яичника с облучением прочих частей тела	86	Облученного яичника	459	$5,3 \pm 0,3$	219	$2,5 \pm 0,3$
		Экранированного яичника	602	$7,0 \pm 0,3$	384	$4,5 \pm 0,1$
Контроль (1 рог матки)	68		354	$5,2 \pm 0,2$	324	$4,8 \pm 0,2$

Опыты с облучением одного яичника в экранированной самке и с экранизацией одного яичника в облученной самке дали неожиданный результат (табл. 2). На каждый облученный яичник в среднем пришлось в первом случае 5,6, во втором 5,3 желтых тела, а на каждый защищенный яичник — соответственно 7,4 и 7,0. В облученных яичниках число желтых тел статистически неотличимо от контроля (разности $0,4 \pm 0,4$ и $0,1 \pm 0,4$), но в экранированных яичниках оказалось вполне достоверное различие с контрольными и экранированными яичниками в числе желтых тел ($2,2 \pm 0,3$ и $1,8 \pm 0,3$). Здесь мы видим совершенно противоположное тому, с чем столкнулись при двустороннем облучении яичников, где увеличение числа желтых тел происходило именно в облученных яичниках; при двусторонней же экранизации яичников этот эффект снимался.

Учет имплантаций эмбрионов, возникших из яиц, продуцированных облученными и экранированными яичниками, дал цифры, сопоставленные в табл. 2. В роге матки, соответствующем облученному яичнику, было в среднем по 2,6, в роге матки другой стороны тела — по 5,5, а в контроле — 4,7 имплантаций. Таким образом, на стороне облученного яичника имплантируется почти в 2 раза меньше яиц, чем в контроле (ошибка разности $2,1 \pm 0,3$), а на стороне защищенного яичника, хотя и увеличивается число имплантаций, все же разность остается статистически недостоверной ($0,8 \pm 0,3$). Учет результатов отдельных опытов показывает, что в роге матки экранированного яичника довольно часто оказывается плодов много больше, чем в норме, именно — по 8, 10 и даже 12 эмбрионов.

Наши данные не только подтверждают данные Рёссела с сотрудниками об увеличении количества желтых тел яичников после облучения небременных самок, но позволяют сделать следующее заключение:

1. Уменьшение величины помета, наблюдаемого у облученных животных (1^{-6}), является следствием не уменьшения числа овуляций, а очень высокой антнатальной смертности зародышей на ранних стадиях развития (конечно, до момента наступления атрофических процессов в яичниках).

2. Избыточная овуляция наблюдается только в том случае, если действию рентгеновских лучей были подвергнуты яичники (при локальном их

облучении или при облучении самки), и эффект снимается при экранизации яичников, что указывает на непричастность к этому гормонов передней доли гипофиза.

3. Опыты с односторонним облучением яичников показали, что возрастание числа желтых тел происходит только в защищенном яичнике, а в облученном яичнике количество их не увеличивается. Объяснить это явление можно только приняв, что наблюдаемое усиление деятельности яичника после облучения представляет собой реакцию на сигнал, исходящий из пораженного яичника другой стороны тела. Неблагополучие в пораженном органе передается здоровому органу, который приходит в возбужденное состояние и продуцирует избыточное количество яиц. Это явление есть, таким образом, компенсаторный процесс, который столь характерен для патологических органов. В частности, в отношении яичников известно, что у грызунов после односторонней овариэктомии контролateralный яичник продуцирует примерно вдвое большее число яиц⁽⁷⁾. При поражении обоих яичников каждый из них получает сигнал бедствия со стороны другого и в результате на раздражение оба яичника отвечают ускоренным созреванием овоцитов. Известно, что фолликулярный гормон кроме экстрогенной функции обладает способностью стимулировать мейоз (мейогенная функция фолликулярной жидкости⁽⁸⁾). Можно предположить, что облучение яичников каким-либо образом стимулирует гормональную деятельность фолликулов, следствием чего и является ускоренное созревание и овуляция избыточного количества овоцитов. Поскольку усиление продукции яиц обязательно является реакцией на раздражение, исходящее из противоположной стороны тела, можно думать о наличии рефлекторного звена в этой реакции.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
7 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. B. Russell, N. H. Major, Rec. Genet. Soc. Am., 22, 97 (1953).
² L. B. Russell, R. J. Spear, Цит. по⁽³⁾. ³ L. B. Russell, W. L. Russell, Cold Spring Harbor Sympos. Quant. Biol., 19, 50 (1954). ⁴ L. B. Russell, W. L. Russell, Progress in Radiobiology, London, 1956, p. 187. ⁵ G. D. Snell, F. B. Ames, Am. J. Roentgenol. and Rad. Therapy, 41, 248 (1939). ⁶ D. P. Migran, Surg. Gynecol. and Obstet., 50, 588 (1930). ⁷ Б. Я. Азарова, Ежегодник Института экспериментальной медицины АМН СССР, № 3, 409 (1958). ⁸ R. Mönigard, Ann. Endocrinol., 11, № 5, 943 (1958).

БИОХИМИЯ

В. Л. КРЕТОВИЧ и З. С. КАГАН

**БИОСИНТЕЗ ВАЛИНА И АССИМИЛЯЦИЯ АММОНИЯ
В ПРОРОСТКАХ ПШЕНИЦЫ**

(Представлено академиком А. И. Опарином 9 XII 1959)

Валин является одной из важнейших незаменимых аминокислот, которые синтезируются растениями и микроорганизмами и не синтезируются животным организмом. Между тем, вопрос о путях биосинтеза валина в зеленом стении не изучен. В нашей предыдущей работе мы показали (1), что введенные в созревающий колос пшеницы кетоаналоги валина (α -кетоизовалиановая кислота) и изолейцина (α -кето- β -метил- α -валиановая кислота) превращаются соответственно в валин и изолейцин с одновременным снижением содержания в колосе глутаминовой кислоты, аланина и глутамина, что указывает на возможность участия реакции переаминирования в биосинтезе валина и изолейцина.

В настоящей работе изучался вопрос о влиянии освещения на биосинтез валина из его кетоаналога и на ассимиляцию аммония голодирующими посту проростками пшеницы.

За день до опыта у выращенных на воде молодых проростков пшеницы длиной ростка 5—6 см отделяли эндосперм и погруженные корнями в водопроводную воду проростки выдерживали в течение ночи при ярком электрическом освещении. Такая обработка должна была привести к седнению проростков азотом и к накоплению в них безазотистых промежуточных продуктов фотосинтеза. В опыте использовали зеленую часть проростков (всего из 8 вариантов опыта по 2 г зеленой массы с влажностью 86,3%). Проростки путем вакуум-инфилтрации вводили: 1) воду; 2) 0,05 M раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 3) 0,05 M раствор натриевой соли кетоаналога валина; 4) 0,05 M раствор натриевой соли кетоаналога валина + 0,05 M раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Эти четыре пробы оставляли при ярком электрическом освещении в течение 5 час., а четыре аналогичных пробы помещали на тот же срок в темноту. Затем пробы фиксировали 15 мл 96% кипящего этанола и трижды экстрагировали кипящим 80% этанолом до полного объема 50 мл; конечная концентрация этанола была 80%. Гидротермальный экстракт упаривали досуха в токе теплого воздуха, остаток перерастворяли в 1 мл 10% водного изопропанола, и кропипеткой отбирали пробы для определения аминокислот и амидов методом количественной хроматографии на бумаге (2, 3). Для количественного определения аспарагина, который проявляется нингидрином на хроматограммах в виде желто-коричневого пятна, интенсивность окраски которого плохо измеряется колориметрическим способом, мы использовали метод кислотного гидролиза с методом количественной хроматографии на бумаге образующейся при гидролизе аспарагиновой кислоты * (4).

Из табл. 1 (приведены данные одного из опытов; остальные дали сходные результаты) видно, прежде всего, что проростки пшеницы содержат значительные количества аспарагина, который преобладает над глутами-

* Метод разработан совместно с Э. Галясом.

ном и другими аминокислотами. Вместе с тем очевидно, что введение в проростки солей аммония вызывает существенные изменения в содержании амидов. При этом количество аспарагина заметно увеличивается лишь на свету, а в темноте оно не претерпевает существенных изменений. Что касается глутамина, то его содержание в проростках резко возрастает при введении в них аммонийной соли как в темноте, так (особенно) и на свету. Таким образом, влияние света оказывается в разной степени на синтезе аспарагина и глутамина. И в этом отношении глутамин оказывается более лабильным, чем аспарагин: глутамин особенно энергично синтезируется

Таблица

Содержание свободных аминокислот и амидов в проростках пшеницы
(в микромолях на грамм сухого веса)

	Свет				Темнота			
	вода	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	кетоаналог валина	кетоаналог валина + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	вода	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	кетоаналог валина	кетоаналог валина + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Валин	7,62	7,49	13,54	12,48	8,35	6,86	15,28	14,0
Глутамин	16,50	57,25	14,50	32,50	11,50	30,00	5,25	17,5
Аспарагин	47,55	60,83	36,50	55,30	46,45	49,77	35,39	47,0
Глутаминовая кислота	12,91	9,93	7,60	8,10	15,74	18,62	10,28	15,2
Аспарагиновая кислота	6,64	4,44	3,89	4,39	4,17	4,44	5,21	4,88
Аланин	13,28	10,25	12,46	14,35	35,27	42,65	31,99	39,78
Серин	10,70	9,38	5,21	6,05	12,93	9,67	7,30	7,73
γ -Аминомасляная кислота	10,02	7,51	10,02	11,45	11,80	9,80	15,03	12,17
Лейцин	3,42	3,68	1,84	2,34	4,90	3,51	5,18	5,18
Изолейцин	4,29	4,18	2,45	2,18	5,46	3,90	3,29	2,67

из аммонийных солей на свету. Это ясно видно из хроматограммы, представленной на рис. 1. Наши данные, так же как и результаты опытов Кретвича и Успенской⁽²⁾ с созревающими колосьями пшеницы, Кретовича Яковлевой⁽⁵⁾ с зелеными проростками гороха и пшеницы, а также других авторов⁽⁶⁾, свидетельствуют о том, что глутамин является особенно подвижным и важным соединением, в котором в растении связывается ион аммония.

Полученные нами данные еще раз свидетельствуют о первостепенной роли глутамина и аспарагина в качестве соединений, связывающих поступающие в растения аммонийные соли. Вместе с тем они показывают, что свет стимулирует ассимиляцию проростками пшеницы аммонийных солей и биосинтез аспарагина и глутамина. В согласии с указаниями Прянишникова⁽⁷⁾, стимулирующее влияние света на синтез амидов объясняется не действием света как такового, а наличием в проростках большого количества углеводов и кетокислот, поставляющих углеродные «скелеты», необходимые для синтеза аспарагина и глутамина. Возможно, правда, что частично стимулирующее действие света связано с процессом фотосинтетического фосфорилирования (который поставляет АТФ, являющуюся специфическим донатором энергии, необходимой для синтеза глутамина из глутаминовой кислоты и аммония⁽⁸⁾). Необходимо отметить, что свет, как это показал Кротков с сотр., оказывает стимулирующее действие не только на биосинтез глутамина, но и на его диссимиляцию⁽¹⁰⁾. Таким образом, свет оказывает стимулирующее действие как на анаболизм, так и на катаболизм глутамина — этого важнейшего соединения, занимающего ключевую позицию в обмене азотистых соединений растения.

Из табл. 1 следует, что при введении в проростки пшеницы кетоаналога валина в них как на свету, так и в темноте синтезируется валин. Ни свет, ни одновременное введение в проростки $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ не влияли на синтез валина.

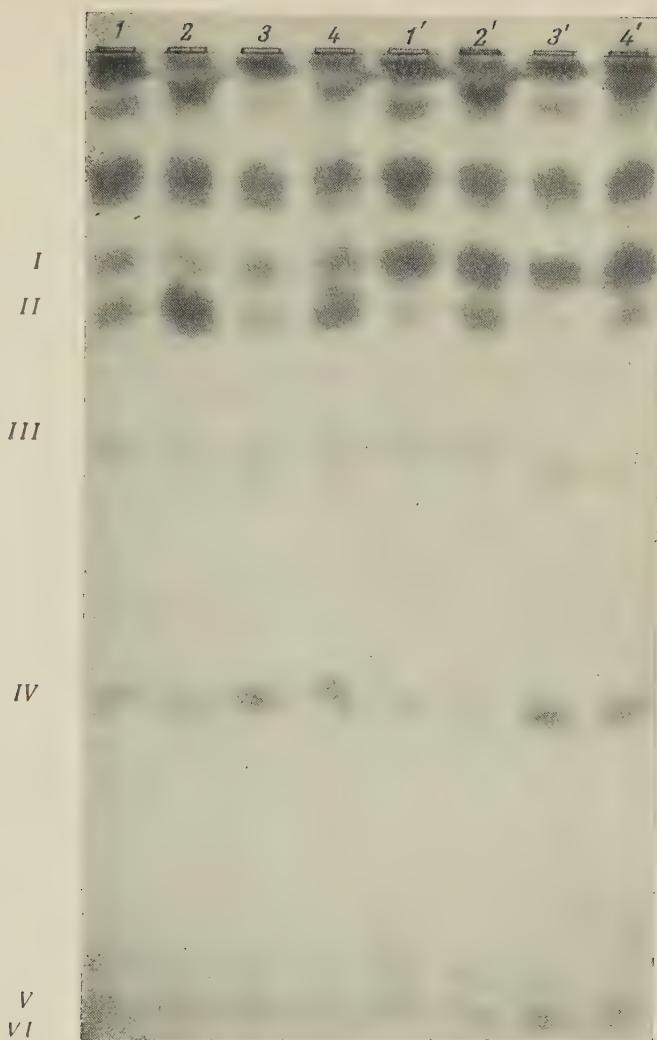


Рис. 1. Хроматограмма свободных аминокислот и амидов в экстракте из проростков пшеницы. Бумага пропитана 0,067 M фосфатным буфером pH 6,4. Растворитель — о-крезол, насыщенный тем же буферным раствором. 1 — вода, 2 — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 3 — кетоаналог валина, 4 — кетоаналог валина + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. 1—4 экспозиция 5 час. на свету; 1'—4' экспозиция 5 час. в темноте. 1 — аланин, II — глутамин, III — γ -аминомасляная кислота, IV — валин, V — изолейцин, VI — лейцин

ДАН, г. 131, № 3, Кретович, Каган

лина из его кетоаналога. Необходимо отметить, что добавление $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ усиливало также синтез валина и изолейцина из их кетоаналогов в созревающих колосьях пшеницы (1). Синтез валина в проростках сопровождался, как это видно из табл. 1, снижением содержания глутаминовой кислоты, серина, аспарагина, глутамина, аланина и изолейцина. Мы полагаем поэтому, что в процессе биосинтеза валина из его кетоаналога принимает участие реакция переаминирования этой кетокислоты с указанными аминокислотами и амидами. Необходимо отметить, что молярная сумма потребленных при синтезе валина аминокислот и амидов намного превышает молярное количество синтезированного валина. Это, по-видимому, следует, объяснить тем, что образование избыточного количества одной аминокислоты (в нашем случае валина) смещает равновесие в сторону усиленного биосинтеза белка, что влечет за собой снижение содержания других свободных аминокислот, потребляемых на синтез белков. При этом ионы аммония, не стимулируя синтез валина из его кетоаналога, оказывали «сохраняющее» действие на расходование глутаминовой кислоты, глутамина, аспарагина и серина как на свету, так и в темноте.

Важно отметить, что, как показали хроматограммы на бумаге 2,4-динитрофенилгидразонов кетокислот (методику см. (4)), потребление введенного растения кетоаналога валина на свету происходит гораздо интенсивнее, чем в темноте. В обоих случаях это потребление стимулировалось $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, что, вероятно, связано с более интенсивным синтезом аминокислот и белков в присутствии ионов аммония и более интенсивным использованием как самого кетоаналога валина, так и других кетокислот, которые могут образоваться из него в живой растительной ткани.

Таким образом, совокупность приведенных данных показывает, что зеленых проростках пшеницы из кетоаналога валина (α -кетоизовалериановой кислоты) синтезируется валин, причем свет, а также $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ стимулируют синтез этой аминокислоты. Поскольку синтез валина из его кетоаналога сопровождается снижением содержания глутаминовой кислоты, аланина, глутамина, аспарагина, серина и изолейцина, нужно думать, что при биосинтезе валина из его кетоаналога в растениях принимает участие реакция переаминирования. Вместе с тем наши данные ясно показывают, что на свету биосинтез глутамина и аспарагина из введенного извне аммония в проростках пшеницы протекает значительно интенсивнее, чем в темноте.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
30 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Л. Кретович, З. С. Каган, Биохимия, 24, 717 (1959). ² В. Л. Кретович, Ж. В. Успенская, Биохимия, 23, 248 (1958). ³ В. Л. Кретович, Ж. В. Успенская, Биохимия, 24, 116 (1959). ⁴ В. Л. Кретович, Э. Галяс, АН, 130, № 5 (1960). ⁵ В. Л. Кретович, В. И. Яковлева, Физиол. раст., 165 (1959). ⁶ Utilization of nitrogen and its compounds by plants, Cambridge University Press, 1959. ⁷ Д. Н. Прянишников, Азот в жизни растений и в земледелии ССР, Изд. АН СССР, 1945. ⁸ М. В. Allen, F. K. Whatley, D. I. Aglop, Biochim. et Biophys. Acta, 27, 16 (1958). ⁹ В. Л. Кретович, Основы биохимии растений, М., 1956. ¹⁰ R. G. S. Bidwell, G. Krotkov, G. B. Reed, Canad. Bot., 33, 189 (1955).

Р. С. НЕЗЛИН

ВЫДЕЛЕНИЕ ПРОТИВОГРИППОЗНЫХ АНТИТЕЛ
С ПОМОЩЬЮ ФИКСИРОВАННОГО НА ЦЕЛЛЮЛОЗЕ
ВИРУСА ГРИППА

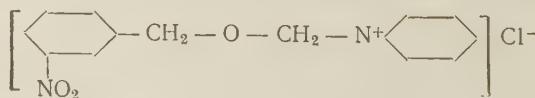
(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 14 XI 1959)

Вопрос о получении очищенных антител против вирусов представляется собой одну из актуальных задач вирусологии, важность которой не нуждается в особенных доказательствах. Однако в литературе имеются пока лишь единичные исследования, посвященные решению этой проблемы. Так Ислийкер (¹) в своей работе по очистке антител упомянул возможность специфической адсорбции антител из сыворотки вирусом гриппа, фиксированым на катионообменной смоле ХЕ-64. Последующее подкисление среды до pH 3,6 приводило к отщеплению антител от фиксированного вируса. Полученные таким образом растворы антител были способны полностью тормозить гемагглютинацию в разведении 1 : 16. Позднее этому же автору удалось после расщепления комплекса вирус — антитело удалить вирус осаждением в ультрацентрифуге (²). Надосадочная жидкость представляла собой растворы высокоочищенных антител. Однако упомянутые исследования носили лишь предварительный характер и не получили дальнейшего развития. Как при изучении свойств противовирусных антител, так и при применении этих антител с терапевтическими или иными целями (например, для изучения локализации вирусных белков в тканях и клетках при помощи флюоресцирующих антител) чаще всего употребляются фракции глобулинов, содержащие антитела лишь в относительно небольшом проценте от остальных белков.

В связи с этим нами была изучена возможность выделения очищенных противогриппозных антител с помощью вируса гриппа, фиксированного на целлюлозе через остаток галоидалкилата. Этот метод был с успехом применен для выделения чистых антител против сывороточных и яичного альбуминов (^{3, 4}) и мог оказаться пригодным для получения противовирусных антител, так как фиксированные через остаток галоидалкилата вирусные рибоксизные антигены не теряют своей способности реагировать с антителами (⁵).

В качестве антигена был использован вирус гриппа A₁ штамм «Пан» выделенный из алантонной жидкости зараженных куриных эмбрионов. Источником антител служила сыворотка кроликов, которых иммунизировали тем же вирусом, очищенным повторной адсорбцией на формалинизованных эритроцитах (⁶).

Для приготовления фиксированного антигена 80 мл супензии очищенного вируса с титром 1 : 8192 (по реакции гемагглютинации) были подвергнуты ультрацентрифугированию при 30000 об/мин. Осадок был взвешен в 5 мл физиологического раствора. К этой концентрированной супензии добавили 7 г подсушенного целлюлозного порошка, обработанного по ранее описанному методу (⁴) 10% раствором галоидалкилата следующего строения



после тщательного размешивания порошок оставляли на 2 суток при температуре 4°, после чего производили отмывание порошка от несвязавшегося вируса.

Результаты исследования. Способность фиксированного вируса извлекать соответствующие антитела из иммунной сыворотки определялась по уменьшению содержания антител в сыворотке после прохожде-

Таблица 1

содержание противогриппозных антител и концентрация белка в сыворотке до пропускания через колонку с фиксированным вирусом гриппа и во фракциях сыворотки, вышедших из колонки

	Концентрация белка, %	Титр реакции торможения гемагглютинации		Концентрация белка, %	Титр реакции торможения гемагглютинации
Сыворотка до пропускания	7,34	1: 4096	III фракция	6,18	1: 128
Фракция I	5,74	1: 64	IV фракция	6,32	1: 128
Фракция II	5,79	1: 128	VII фракция	—	1: 4096

ия ее через колонку, наполненную 7 г порошка с фиксированным антигеном. Вышедшую из колонки сыворотку собирали по фракциям, вначале по 1 мл (4 фракции), затем по 10 мл (3 фракции). В исходной сыворотке и в полученных фракциях определяли затем содержание антител по реакции торможения гемагглютинации. При прохождении через влажный порошок, заполнявший колонку, сыворотка могла несколько разбавиться. Для того чтобы выяснить, насколько такое разведение может влиять на получаемые результаты, в исходной сыворотке и собранных фракциях определяли содержание белка по методу Лоури (1) (табл. 1).

Как видно из табл. 1, содержание антител в первых фракциях сыворотки, вытекшей из колонки, уменьшилось в 64—32 раза по сравнению с исходным. Такое уменьшение содержания антител не могло зависеть только от разбавления сыворотки, так как концентрация белка уменьшилась в это же время лишь в 1,2—1,3 раза. Следовательно, оно было в основном обусловлено способностью фиксированного вируса специфически извлекать антитела из иммунной сыворотки. В последней фракции содержание антител было таким же, как и в исходной сыворотке. Это указывает на «насыщение» фиксированного вируса антителами.

Для отделения присоединившихся к фиксированному вирусу антител были применены подкисленные растворы, которые существенно не меняют свойства как противогриппозных, так и других видов антител (2). После отмывания порошка 1% раствором NaCl от несвязавшихся сывороточных белков через колонку был пропущен 1% раствор NaCl, подкисленный соляной кислотой до pH 2,7. Вытекавшая из колонки жидкость собиралась по фракциям объемом 3 мл, в которых затем измерялось содержание белка. Как видно из рис. 1, содержание белка в первых фракциях постепенно повышалось, затем резко увеличивалось, достигая максимума в XVI фракции, и так же резко падало. Всего было элюировано 13,3 мг белка.

Во фракциях XV—XVII после стояния образовывался небольшой осадок белка, который напоминал осадок, появлявшийся во фракциях с мак-

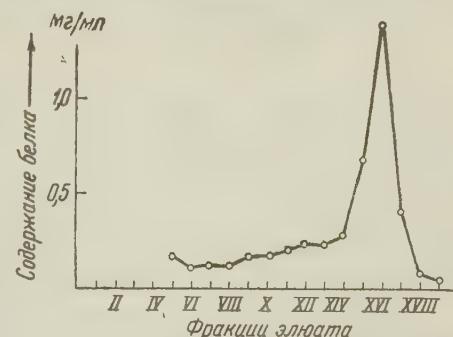


Рис. 1. Элюция антител, присоединившихся к фиксированному на целлюлозе вирусу гриппа A₁, 1% раствором NaCl pH 2,7

симальным содержанием белка при выделении чистых антиальбуминов^(3, 4). После удаления осадка и подщелачивания до нейтральных значений pH в части фракций определяли по реакции торможения гемагглютинации содержание антител к вирусу гриппа A₁ штамм «Пан» (табл. 2).

Как видно из табл. 2, все изученные фракции элюата были способны тормозить гемагглютинацию, причем некоторые в весьма высоком разведении

Таблица 2

Содержание во фракциях элюата антител к вирусу гриппа A₁ штамм «Пан»

Фракция элюата	Содержание белка, мг/мл	Разведение, при котором отмечена полная задержка гемагглютинации	Фракция элюата	Содержание белка, мг/мл	Разведение, при котором отмечена полная задержка гемагглютинации
VI	115	1:128	XIV	275	1:512
VIII	120	1:256	XV	410	1:1024
X	180	1:256	XVI	1020	1:2048
XII	240	1:256	XVIII	65	1:16

ни (1:1024—1:2048). Большему содержанию белка соответствовали и более высокие титры. Ранее нами было найдено с помощью фиксированного нанесения на бумагу вируса, что в сыворотке кролика, иммунизированного вирусом гриппа A₁ с титром 1:1024, содержится 500 мг/мл специфических антител⁽⁵⁾.

Интересно отметить, что примерно такие же соотношения между количеством белка и титрами антител были найдены при изучении фракций XIV—XVI.

Специфичность обнаруженной способности элюатов тормозить гемагглютинацию была проверена в перекрестных реакциях торможения гемагглютинации с другими серотипами вируса гриппа (A₂ штамм «Кос» и Д). В то время как гемагглютинационная активность вируса A₁ полностью нейтрализовалась фракцией XI в разведении 1:256, эта же фракция будучи даже неразведенной, не действовала

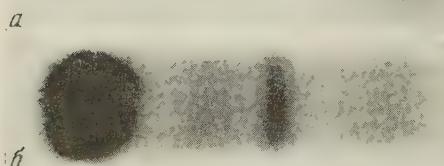


Рис. 2. Электрофорез на бумаге выделенных противогриппозных антител (а) и сыворотки кролика (б). Буфер медиал-вероналовый pH 8,6; 19 час.

ла на вирусы A₂ и Д. Выделенные элюаты подавляли размножение вируса гриппа A₁ штамма «Пан» в куриных эмбрионах. Подобное нейтрализующее действие было специфичным, ибо добавление элюата к вирусу гриппа Д не влияло на размножение последнего в куриных эмбрионах.

Таким образом, в полученных нами элюатах содержались специфические антитела против вируса гриппа A₁, которые были способны как тормозить гемагглютинацию, так и нейтрализовать действие этого вируса *in vivo*.

После отмывания от элюирующего раствора фиксированный вирус был способен к захватыванию новых порций антител как из иммунной сыворотки так и из элюатов антител.

Нами было проведено также изучение выделенных антител методом электрофореза на бумаге. Предварительно белки элюата концентрировались осаждением сульфатом аммония. Из рис. 2, где представлены полученные электрофореграммы, видно, что в элюате содержатся лишь белки с подвижностью сывороточных γ -глобулинов.

Полученные препараты антител обладали достаточно высокой степенью чистоты. Это следует не только из электрофоретических данных, но и из увеличения приблизительно в 36 раз отношения между способностью к торможению гемагглютинации и количеством белка в препарате по сравнению

аким же отношением в исходной сыворотке (табл. 1 и 2). Все же нужно считывать, что примененные нами как для иммунизации кроликов, так и для фиксации на целлюлозе вирусные препараты были получены такими способами, которыми, видимо, нельзя выделить химически чистого вируса. Найду с вирусными белками в них могли находиться белки аллантоинской жидкости и белки формалинизованных эритроцитов. Поэтому возможно, что в элюаты попали и антитела к белковым примесям. Эти антитела, так же как и противогриппозные, могут иметь подвижность γ -глобулинов. Для окончания вопроса о степени чистоты полученных противогриппозных антител нужны дополнительные исследования.

На основании приведенных выше данных можно считать установленным, что фиксированный на целлюлозе вирус гриппа реагирует с соответствующими антителами и извлекает их из иммунной сыворотки кролика. Подкисленными растворами можно отщепить присоединившиеся антитела. Полученные при этом элюаты содержат типоспецифические вируснейтрализующие антитела с электрофоретической подвижностью сывороточных γ -глобулинов.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. В. И. Товарницкому за ценные советы при проведении работы, а также В. Н. Гершановичу за осаждение вируса в ультрацентрифуге и Е. С. Залманзон за предоставление вирусов гриппа А₂ и Д.

Институт радиационной и физико-химической биологии
Академии наук СССР

Поступило
9 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Ислайкер, В кн. Ионообменные смолы в медицине и биологии, ИЛ, 1956, стр. 230. ² Н. Isliker, Advances Protein Chem., 12, 398 (1957). ³ А. Е. Гуревич, Р. С. Незлин, Р. Б. Капнер, В кн. Актуальные вопросы современной биохимии, 1, Биохимия белков, М., 1959, стр. 198. ⁴ А. Е. Гуревич, Р. Б. Капнер, Р. С. Незлин, Биохимия, 24, 144 (1959). ⁵ Р. С. Незлин, А. Е. Гуревич, В. И. Товарницкий, Вопр. вирусологии, 4, 150 (1959). ⁶ J. A. Flick, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 68, 448 (1948). ⁷ O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, Biol. Chem., 193, 265 (1951).

Г. П. РАМЕНСКАЯ, Г. П. ГЕОРГИЕВ, Л. С. МИЛЬМАН,
В. Л. МАНТЬЕВА и И. Б. ЗБАРСКИЙ

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ
ЦИТОПЛАЗМЫ ОБРАБОТКОЙ ФЕНОЛОМ**

(Представлено академиком А. И. Опариным 21 XII 1959)

Большим достоинством описанных в последние годы методов получения нуклеиновых кислот с помощью обработки фенолом (¹⁻³) является то, что этот реагент быстро инактивирует тканевые нуклеазы, позволяя получить недеградированные нуклеиновые кислоты. Результат фенольной обработки при тех или иных рН зависит от типа нуклеопротеидного комплекса, т. е. от природы белка, входящего в его состав, и характера его связи с нуклеиновой кислотой (³). РНК, переходящая в водную фазу при обработке смеси фенола рН 6 и 0,14 M NaCl, может быть разделена с помощью солевого фракционирования на «высоко-» и «низкополимерные» РНК (^{4, 5}).

В наших опытах, поставленных с целью использования фенольного метода выделения нуклеиновых кислот в аналитических целях, было обнаружено, что в водную фазу, при встряхивании гомогената ткани с фенолом рН 6, переходит не вся РНК, причем доля РНК, остающаяся в осадках, неодинакова в гомогенатах различных тканей. Так, при обработке селезенки крысы в осадке остается незначительная часть (около 2%) всей РНК, в гомогенатах печени 5—10%, а в опытах с почкой 10—20%. Сходные данные были получены Сибатани и др. (⁶). Георгиев и Мантьева (⁷) обнаружили, что после фенольной обработки в промежуточном слое сохраняются целые ядра, причем в них помимо ДНК присутствует РНК ядра и остаточных хромосом. Однако количество РНК «фенольных ядер» значительно меньше, чем общее количество РНК, не переходящее в водный экстракт при фенольной обработке гомогената. Поэтому мы предположили, что в цитоплазме также присутствует фракция РНК, не освобождающаяся при фенольной дегидратации.

Для проверки этого предположения из гомогената печени крысы 0,25 M сахарозе удаляли ядра и неразрушенные клетки центрифугированием при 900 g в течение 10 мин., к надосадочной фракции добавляли 1,5 M NaCl до конечной концентрации 0,15 M и встряхивали ее с равным объемом фенола рН 6. После центрифугирования и удаления водной фазы промежуточный слой и нижний осадок повторно экстрагировали в той же системе. Было обнаружено, что в этих условиях в водную фазу переходит 90—95% РНК, а 5—10% РНК остается в связанном состоянии. Поскольку РНК «фенольных ядер» может быть затем частично извлечена (фракция Э—экстрагируемая) обработкой в системе с иным рН фенола или ионной силы (⁷), мы изучили результаты других вариантов фенольной обработки. Депротермацию РНК вели в одной из следующих систем: фенол рН 4,7—H₂O; фенол рН 6,0—0,14 M NaCl; фенол рН 7,8—7,4—0,14 M NaCl.

Во всех случаях количество «неэкстрагируемой» РНК было приблизительно одинаковым.

Далее мы выясняли, с какими фракциями цитоплазмы связаны три типа РНК: «высокополимерная», «низкополимерная» и «неэкстрагируемая». Для этого из цитоплазматической фракции гомогената выделяли митохондрии, микросомы и надосадочную фракцию с помощью дифференциального центрифугирования по Хогебуму и Шнейдеру (8), каждую из фракций суспендировали в 0,14 M NaCl и обрабатывали фенолом pH 6. Экстрагируемую РНК разделяли на высокополимерную и низкополимерную осаждением 1,5 M NaCl. Неэкстрагируемую РНК определяли непосредственно по Шмидту и Ганнгаузеру (9) или предварительно извлекали горячим 10% NaCl.

Таблица 1

Содержание разных типов РНК в цитоплазматических фракциях печени крысы

Типы РНК	Цитоплазма	Митохондрии	Микросомы	Надосадочная жидкость
	в мг % на сырой вес	В процентах от содержания в цитоплазме		
Всего	313	21	65	14
В процентах от общего содержания в данной фракции				
Экстрагируемая при фенольной обработке				
высокополимерная	85	91	94	32
низкополимерная	10	2	1	63
Не экстрагируемая при фенольной обработке	6	7	5	5

Как видно из табл. 1, представляющей результаты одного из типичных опытов, практически вся низкополимерная РНК открывается в надосадочной фракции гомогената (небольшое количество низкополимерной РНК во фракциях микросом и митохондрий может быть высокополимерной РНК, оставшейся в растворе (5)). Высокополимерная и неэкстрагируемая РНК распределяются между всеми фракциями, максимум их приходится на микросомы. Вероятно, и та и другая связаны с рибонуклеопротеидными гранулями митохондрий (10), микросом (11) и ультрамикросомами (12).

Для того чтобы выяснить, предшествуют ли эти три типа РНК в ткани или просто происходит вторичное связывание и удержание части РНК, был изучен нуклеотидный состав фракций РНК цитоплазмы печени крысы. Разделение фракций вели в системе фенол pH 4,7—6—0,14 M NaCl. Разделение нуклеотидов проводили хроматографией на бумаге по Магазанику (12), соотношение между ними определяли спектрофотометрически — по Спирину и Белозерскому (13). Полученные результаты (табл. 2) показы-

Таблица 2

Нуклеотидный состав разных типов РНК цитоплазмы печени крысы

Типы РНК	A	Г	Ц	У	$\frac{A+Ц}{Г+У}$
	в молярных процентах				
Экстрагируемая при фенольной обработке					
высокополимерная	19,4	31,2	29,0	20,4	0,95
низкополимерная	21,0	29,8	29,0	20,2	1,00
Не экстрагируемая при фенольной обработке	23,3—25,0	27,5—29,8	25,6—26,6	21,6—22,3	1,08

вают, что нуклеотидный состав высокополимерной и низкополимерной РНК различается мало, тогда как неэкстрагируемая РНК заметно отличается от двух других фракций по содержанию адениловой и цитидиловой кислот. Следует отметить, что состав всех трех типов цитоплазматической РНК несмотря на различия между собой, отвечает правилу Чаргаха: $A + C = G + U$.

Таким образом, данные по нуклеотидному анализу подтверждают существование в цитоплазме трех различающихся по своему составу и свойствам типов РНК. Поскольку неодинаковое отношение к фенольной обработке отражает различия в структуре нуклеопротеидных комплексов, можно полагать, что роль трех типов РНК в обмене веществ в клетке не одна и та же.

Таблица 3

Включение P^{32} во фракции РНК цитоплазмы печени крысы
(отношение удельной активности РНК в данной фракции
к удельной активности высокополимерной РНК)

Типы РНК	In vitro		In vivo	
	Оп. № 1	Оп. № 2	Оп. № 3	Оп. № 4
Экстрагируемая при фенольной обработке				
высокополимерная	1,0	1,0	1,0	1,0
низкополимерная	4,4	1,5	2,2	2,4
Не экстрагируемая при фенольной обработке	3,5	3,4	1,8	2,2

Ранее было показано, что в клетках асцитного рака Эрлиха неэкстрагируемая ядрышковая РНК (Н) включает P^{32} в 80—100 раз быстрее, чем высокополимерная РНК цитоплазмы⁽⁷⁾. Сибатани и др. обнаружили значительно более высокое включение P^{32} в РНК, не депротеинизированную фенолом, чем в извлекаемую РНК⁽⁶⁾. Оставалось неясным, обусловлено ли это обстоятельство только присутствием в осадке РНК фенольных ядер, или нерастворимая РНК цитоплазмы также обладает большей скоростью биосинтеза.

Опыты по включению P^{32} во фракции цитоплазматической РНК печени крысы были поставлены *in vivo* и *in vitro*. *In vivo* животных забивали через 2,5 часа после внутрибрюшинного введения P^{32} , инкубацию срезов печени *in vitro* проводили по прописи Сибатани⁽⁶⁾ в течение 2 час. После инкубации ткань печени гомогенизировали в 0,25 M сахарозе, получали цитоплазматическую фракцию и выделяли из нее низко- и высокополимерную РНК. Не экстрагируемую фенолом РНК извлекали горячим 10% NaCl. Очистку нуклеотидов РНК проводили по Манделю и Равелю⁽¹⁴⁾. Из табл. 3 следует, что включение P^{32} в неэкстрагируемую РНК в несколько раз выше, чем включение в высокополимерную РНК и величина ее удельной активности близка к удельной активности низкополимерной РНК. Измерение удельной активности РНК «фенольных ядер» проводилось лишь в части опытов и поэтому не приведено в таблице. Однако необходимо отметить, что включение в ядерную РНК значительно превышает включение не только в высокополимерную, но и в неэкстрагируемую РНК цитоплазмы. Следовательно, очень высокая удельная активность неэкстрагируемой РНК при обработке фенолом цельного гомогената в опытах Сибатани и др.⁽⁶⁾ зависит, в первую очередь, от присутствия РНК фенольных ядер.

Таким образом, можно констатировать существование в цитоплазме по крайней мере трех типов РНК, различающихся между собой по типу нуклеопротеидного комплекса, локализации, нуклеотидному составу и скорости включения P^{32} .

Вопросы более точной внутриклеточной локализации разных типов РНК гранулах, их роли в биосинтетических процессах и т. п. являются предметом дальнейших исследований нашей лаборатории.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
10 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. S. K i r b y, Biochem. J., **64**, 405 (1956). ² K. S. K i r b y, Biochem. J., **6**, 495 (1957). ³ Г. П. Георгиев, Биохимия, **24**, 472 (1959). ⁴ I. S. Colter, A. Brown, Science, **124**, 1077 (1956). ⁵ Л. С. М и ль м а н, Биохимия, **25** (1960). A. Sibatani, K. Yamana et al., Biochim. et Biophys. Acta, **33**, 590 (1959). Г. П. Георгиев, В. Л. Мантьева, Биохимия, **25**, 143 (1960). ⁶ Д. Х о г е б у м, Шнейдер, В. кн. Нуклеиновые кислоты, под ред. Д. Дэвидсона, ИЛ, 1957, стр. 102. G. Schmidt, S. J. Th a n h a u s e r, J. Biol. Chem., **161**, 83 (1945). ¹⁰ T. W L i t t e r f i e l d, E. B. Heller et al., J. Biol. Chem., **217**, 111 (1955). ¹¹ R. R e n i, Exp. Cell. Res., **17**, 585 (1959). ¹² B. Magasanik, E. Vischer, E. Ch a r a f f, J. Biol. Chem., **186**, 37 (1950). ¹³ А. С. С п и р и н, А. Н. Б е л о з е р с к и й, Биохимия, **21**, 768 (1956). ¹⁴ P. Mandel, M. R a v e l, C. R. Soc. Biol., **152**, 152 (1958).

М. А. ХЕНОХ, Е. А. КУЗИЧЕВА и В. Ф. ЕВДОКИМОВ

ДЕЙСТВИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60} НА РАСТВОРЫ САХАРОЗЫ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 15 XII 1959)

Ранее нами было показано, что под влиянием ионизирующей радиации моносахара, дисахариды и высокомолекулярные углеводы подвергаются окислительному и гидролитическому расщеплению (1, 2, 4). В связи с этим представляло интерес ближе выяснить роль продуктов радиолиза воды, свободных радикалов OH , HO_2 , а также H_2O_2 в радиационно-химических изменениях сахарозы.

Источником γ -излучения служил Co^{60} активностью ~ 900 Си. Мощность дозы $4,1-10,5 \cdot 10^{15}$ эв/мл·сек. Облучению подвергались $0,1\text{ M}$ растворы сахарозы, чистота которой была подтверждена спектрофотометрическим и хроматографическим анализами. Методика облучения приводилась ранее (2). Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4, формальдегид определяли по методу, приведенному в работе (3); pH измеряли с помощью стеклянного электрода на ЛП-5. Количественное определение фруктозы проводили с помощью хроматографии на бумаге (4). Для более полного разделения веществ, нанесенных на бумагу (Ленфабрика № 2), последняя после высушивания на воздухе трехкратно помещалась на 24 часа в цилиндр с растворителем. Хроматографирование органических кислот осуществлялось в растворителях: 1) α -бутиловый спирт, насыщенный водой, 1 M CH_3COOH (5) и 2) α -бутиловый спирт-19, HCOOH -1, H_2O -7 (6). Перед хроматографированием растворы сахарозы переводились в аммонийные соли и затем выпаривались под вакуумом до 1—2 мл при 40° . Для проведения опытов в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) стеклянную ампулу, содержащую $\sim 15\text{ ml}$ исследуемого раствора, замораживали и эвакуировали. Замораживание растворов и эвакуацию газов повторяли не менее 2—3 раз, после чего ампулу запаивали и подвергали облучению. Растворы готовили на трижды перегнанной воде. Количество поглощенной энергии излучения учитывалось ферросульфатным методом. Выход реакции $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ принимался равным 15,6 ионов на 100 эв.

Под влиянием γ -лучей в растворах сахарозы происходили существенные химические изменения. С помощью качественного хроматографического анализа было обнаружено, что в $10^{-2}-10^{-1}\text{ M}$ растворах сахарозы при облучении дозой $5,83 \cdot 10^{20}$ эв/мл образуется муравьиная кислота и отсутствующая гликолевая, уксусная и глюконовая кислоты. После облучения в 10^{-1} M растворе сахарозы pH снизился с 6,18 до 2,90.

Проведенные нами опыты показали, что при облучении сахарозы, окислительные реакции, вызывающие образование H_2CO , протекают практически с одинаковой эффективностью как в растворе, насыщенном кислородом, так и в эвакуированных растворах. Из рис. 1 следует, что в обоих случаях количество H_2CO с выходом $\sim 0,06$ молекулы на 100 эв возрастает при облучении дозами в пределах до $\sim 4 \cdot 10^{20}$ эв/мл. При воздействии более высоких доз происходит непропорциональное увеличение образования H_2CO и выход его уменьшается до 0,02 молекулы на 100 эв, что, очевидно, связано с окислительным расщеплением самого формальдегида. Эти данные позво-

иуют заключить, что распад углеродных цепей в сахарозе с появлением при этом H_2CO происходит в основном под действием OH -радикалов. Присутствие HO_2 -радикалов не оказывает на этот процесс заметного влияния.

Как было нами показано (2, 4), под влиянием γ -лучей в растворах сахарозы образуется диоксиацетон, имеющий характерный максимум поглощения при 265 мк. Изменение величины оптической плотности при 265 мк при облучении дозами $5,31-12 \cdot 10^{20}$ эв/мл в растворах сахарозы, получавшейся в вакууме и в атмосфере, насыщенной кислородом, показало, что выход диоксиацетона в эвакуированных растворах в среднем на 12,5% меньше, чем в присутствии кислорода. Возникающие в последнем случае радикалы HO_2 , очевидно, способствуют более эффективному протеканию радиолиза, сопровождающегося распадом углеродной цепи с образованием диоксиацетона.

Данные спектрофотометрического анализа говорят о том, что появление диоксиацетона при радиолитическом изменении сахарозы обусловлено главным образом ее взаимодействием с OH -радикалами и в меньшей степени с радикалами HO_2 .

Количественный хроматографический анализ позволил установить, что происходящий под влиянием γ -излучения Co^{60} гидролиз сахарозы в растворах, насыщенных кислородом, вызывает отщепление свободной фруктозы на 10% больше, чем в растворах, содержащихся под вакуумом (рис. 2).

Это указывает на то, что при радиолизе сахарозы разрыв глюкозидной связи 1,2 вызывается радикалами OH , присутствие HO_2 -радикалов усиливает гидролиз дисахарида. Из кривых рис. 2 видно, что с возрастанием дозы облучения гидролиз сахарозы с отщеплением свободной фруктозы увеличивается. Однако выход фруктозы на 100 эв поглощенной энергии постоянно падает, очевидно, за счет радиационно-химических превращений самой фруктозы.

В растворах сахарозы, насыщенных кислородом, дозы $0,53-5,83 \cdot 10^{20}$ эв/мл вызывали падение выхода фруктозы с 2,88 до 1 молекулы на 100 эв. После облучения дозой $48,3 \cdot 10^{20}$ эв/мл концентрация свободной фруктозы составляла лишь $3,55 \cdot 10^{-6}$ М/мл ($G \sim 0,04$). Гидролиз связи 1,2 в сахарозе, по-видимому, вначале происходит активнее, чем деструкция основных звеньев. С увеличением дозы облучения усиливаются процессы, вызывающие деградацию элементарных звеньев сахарозы, и концентрация последних уменьшается.

На рис. 3 приведены данные, показывающие, что действительно фруктоза ($43,5 \cdot 10^{-6}$ мол/мл) под влиянием радиолиза подвергается глубокой окислительной деструкции с появлением при этом формальдегида. Распад фруктозы подчиняется реакции первого порядка. На рис. 3, 1 приведены экспериментальные и вычисленные данные по изменению концентрации фруктозы в зависимости от дозы облучения. Как следует из рис. 3, при дозе $31,5 \cdot 10^{20}$ эв/мл фруктоза практически полностью распалась. Из кривой образования и деструкции H_2CO (рис. 3, 2) видно, что при поглощении энергии до $18,8 \cdot 10^{20}$ эв/мл количество H_2CO возрастает ($G \sim 0,03$), а затем

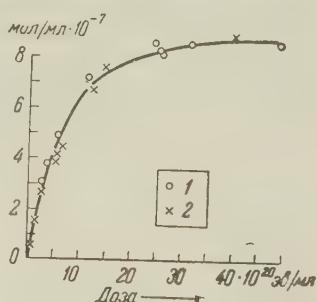


Рис. 1. Образование H_2CO при облучении раствора сахарозы, насыщенного кислородом (1) и эвакуированного (2)

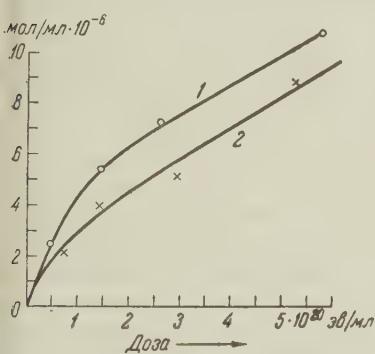


Рис. 2. Образование фруктозы при облучении раствора сахарозы, насыщенного кислородом (1) и эвакуированного (2)

возе, по-видимому, вначале происходит активнее, чем деструкция основных звеньев. С увеличением дозы облучения усиливаются процессы, вызывающие деградацию элементарных звеньев сахарозы, и концентрация последних уменьшается.

На рис. 3 приведены данные, показывающие, что действительно фруктоза ($43,5 \cdot 10^{-6}$ мол/мл) под влиянием радиолиза подвергается глубокой окислительной деструкции с появлением при этом формальдегида. Распад фруктозы подчиняется реакции первого порядка. На рис. 3, 1 приведены экспериментальные и вычисленные данные по изменению концентрации фруктозы в зависимости от дозы облучения. Как следует из рис. 3, при дозе $31,5 \cdot 10^{20}$ эв/мл фруктоза практически полностью распалась. Из кривой образования и деструкции H_2CO (рис. 3, 2) видно, что при поглощении энергии до $18,8 \cdot 10^{20}$ эв/мл количество H_2CO возрастает ($G \sim 0,03$), а затем

резко падает и достигает своего предела при дозах $31,7 - 48,3 \cdot 10^{20}$ эв/мл. Это показывает, что с повышением поглощенной энергии излучения образующийся H_2CO сам подвергается радиолизу.

При действии излучения 5,36; 18,8; 24,9 и $48,3 \cdot 10^{20}$ эв/мл оптическая плотность при $\lambda_{\text{макс}} = 265$ мкм, отражающая образование диоксиацетона, не была пропорциональна дозе облучения и соответственно составляла 0,16; 0,37; 0,44; 0,61 (рис. 3,3).

Следует отметить, что действие γ -лучей вызывало побурение растворов фруктозы и сахарозы, которое усиливалось по мере увеличения дозы облучения. В растворах сахарозы, насыщенных кислородом и облучавшихся в интервале доз $5,36 - 48,3 \cdot 10^{20}$ эв/мл, характер изменения оптической плотности поглощения при 265 мкм был аналогичен найденному для растворов фруктозы. Появление диоксиацетона при радиолизе, однако, в значительной мере зависит от концентрации сахарозы. При облучении $10^{-3} - 10^{-1} M$ растворов доза $5,83 \cdot 10^{20}$ эв/мл вызывала при $\lambda_{\text{макс}} = 265$ мкм наибольшую плотность поглощения ($D = 0,83$) в $10^{-1} M$ растворе сахарозы. Отсутствие селективного поглощения ультрафиолетового света в $10^{-3} M$ растворах сахарозы указывает, что под влиянием γ -лучей произошел практически полный распад сахарозы и состояния моносахаров. Действительно, на хроматограмме $10^{-3} M$ облученных растворов сахарозы мы не смогли обнаружить

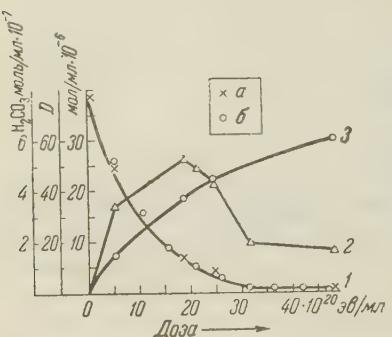


Рис. 3. Распад фруктозы под влиянием γ -лучей (1; a — опытные, b — вычисленные данные), образование H_2CO (2) и диоксиацетона (3)

пятен сахарозы, глюкозы и фруктозы. Реакции с резорцином (⁷) и с формальдегидом также были отрицательны.

Интересно отметить, что в растворах сахарозы (в присутствии воздуха) реакции продолжаются и после прекращения облучения. При поглощенной энергии $2,80 \cdot 10^{20}$ эв/мл эффект последействия, обнаруженный спустя 10 суток, вызывал падение концентрации H_2CO на 13,5% и уменьшение оптической плотности поглощения при $\lambda_{\text{макс}} = 265$ мкм на 5,2% от исходных величин, измеренных в растворах сахарозы сразу же после облучения. При этом имело место и падение pH с 3,65 до 3,10. Очевидно, послерадикационный эффект обусловлен взаимодействием образовавшихся при радиолизе радикалов R^\cdot с HO_2 -радикалами и появлением при этом гидроперекисей. Вследствие малой энергии разрыва связи $-\text{O}-\text{O}-$ возникающие при этом радикалы могут затем вызывать дальнейшие реакции, приводящие к наблюдаемым изменениям. Присутствие молекулярного кислорода в системе может также влиять на происходящие процессы (⁸). В растворах сахарозы, содержащихся под вакуумом, доза радиации $2,97 \cdot 10^{20}$ эв/мл не вызывала последействия. В течение 9 суток после облучения оптическая плотность поглощения при 265 мкм, количество формальдегида и pH были такими же, как и в растворах сахарозы сразу же после воздействия γ -лучей.

Что же касается влияния на эффект последействия H_2O_2 , образующейся в водных растворах при радиолизе (⁹), то было найдено, что H_2O_2 , применившаяся нами в концентрациях до $30 \cdot 10^{-3} M$, не вызывала в течение 48 час. деструкции $0,1 M$ сахарозы. В растворах последней, приготовленной на H_2O_2 , не было обнаружено диоксиацетона и свободной фруктозы.

Представленные в настоящей работе экспериментальные данные показывают, что продукты радиолиза воды OH , HO_2 , H_2O_2 различаются между собой по химическому действию, оказываемому на сахарозу. Гидролиз сахарозы при радиолизе с освобождением при этом фруктозы осуществляется главным образом OH -радикалами. Действие же пергидроксила (HO_2^\cdot) только лишь незначительно увеличивает гидролиз. Разрыв углеродных

епей с образованием диоксиацетона также происходит несколько эффективнее в присутствие кислорода, т. е. в условиях, когда образуются HO_2 -радикалы: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$; $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$. Однако при распаде в сахарозе связи $-\text{C}-\text{C}-$ с образованием при этом H_2CO мы не смогли обнаружить заметных различий между облучением сахарозы в присутствии кислорода и в вакууме. В этом случае, очевидно, проявляется специфичность действия OH и HO_2 радикалов на определенные химические связи в молекуле сахарозы. Полученные результаты показали также, что H_2O_2 не вызывала заметного химического изменения сахарозы.

Предпринятое нами изучение влияния продуктов радиолиза воды на глеводы позволит ближе подойти к пониманию химических превращений, претерпеваемых этим классом веществ под действием γ -излучения Co^{60} . Вместе с тем, в связи с вопросами, возникающими при стерилизации растительного материала ионизирующим излучением, приведенные данные могут представить и практический интерес (10).

За предоставленную возможность проведения опытов по облучению авторы приносят свою признательность проф. И. Я. Поддубному.

Институт цитологии
Академии наук СССР

Поступило
8 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Хенох, Сообщ. о работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 2, 7, 1949; ² М. А. Хенох, ДАН, 104, 746 (1955).
КОХ, 17, 1024 (1947); 20, 1560 (1950). ³ М. А. Хенох, ДАН, 104, 746 (1955).
М. Таппенбаум, С. Е. Биккер, Anal. chem., 23, 354 (1951). ⁴ М. А. Хенох, Тр. 1 Всесоюзн. совещ. по радиац. химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 188.
Р. Блок, Р. Лестранж, Г. Цвейг, Хроматография на бумаге, ИЛ, 1954, стр. 104. ⁵ Р. Я. Школьник, ДАН, 90, 847 (1953). ⁶ С. Вайбель, Идентификация органических соединений, ИЛ, 1957, стр. 131. ⁷ G. O. Phillips, G. L. Matlock, G. J. Moody, Proceedings of the Second United National Intern. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 29, 92, Генева, 1958. ⁸ В. И. Дуженков, И. И. Долин, Тр. 1 Всесоюзн. совещ. по радиац. химии, 1958, стр. 96.
⁹ А. И. Опарин, Биохимия, 24, 769 (1959).

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. Н. ГЕРАСИМОВА-НАВАШИНА

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ
НА ХОД ЭМБРИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ У РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 25 XII 1959)

В ряде цито-эмбриологических работ нами (1-7) было установлено, что процесс взаимовлияния половых элементов в акте оплодотворения у покрытосеменных растений есть, по существу, процесс непрекращающегося размножения, при котором, приходя в тесный контакт друг с другом, ядра мужских элементов под влиянием покоящихся женских клеток заканчивают свой цикл развития, а цитоплазматический компонент (в основном цитоплазмопыльцевой трубки, изливающаяся в зародышевый мешок) побуждает женские клетки к выходу из состояния глубокого покоя. Таким образом, развитие зиготы есть результат взаимодействия мужского и женского элементов, пришедших в ходе своего образования в резко противоречивое состояние, разрешение которого возможно лишь совместно, что и является движущей силой, дающей импульс к развитию нового организма.

Нами же было показано, что впадение в покоящееся состояние спермия в женских клетках может происходить двумя способами (прерывистые и постмитотические типы), в основе которых лежат по существу те же циклические морфо-физиологические и биохимические изменения и превращения, какие мы наблюдаем при митозе; однако фазы этих циклов в том и другом случае по-разному выражены. В первом типе спермий способен растворить оболочку женского ядра, приходя в контакт с ним, и поэтому он погружается в женское ядро и впадает в покоящееся состояние до деления зиготы. Во втором типе спермий, будучи окружен собственной оболочкой, не способен сразу растворить оболочку женского ядра и поэтому впадает в покоящееся состояние отдельно от него; собственно сингамия здесь происходит лишь после наступления первого деления в зиготе, в профазе — метафазе, когда, как и при всяком митозе, растворяются оболочки ядер.

Из анализа литературных данных стало ясно, что существуют и переходы между этими двумя крайними типами (например, у *Impatiens* по данным Стеффена (8); у *Cymbalaria* по данным Вазара (9)). Нами (10) было высказано предположение, что оба типа сингамии и переходы между ними зависят как от характера развития спермия, так и от той обстановки, которую он встречает в зародышевом мешке. Кроме того, на основании изучения процесса оплодотворения у тетраплоидных форм некоторых сложноцветных, где была обнаружена тенденция к постмитотическому типу сингамии, нами было сделано предположение, что процесс принимает промежуточный характер при более замедленном темпе своего прохождения, когда спермий, погружаясь в женское ядро, может успеть одновременно впасть в покой и выделить собственную оболочки.

В настоящее время это предположение получает еще одно подтверждение на примере прохождения процесса оплодотворения у земляного ореха (*Arachis hypogaea* L.), который я наблюдала в Ташкенте (Зональная масличная станция) еще в 1931 г. У этого растения мною (5) был обнаружен премитотический тип оплодотворения.

Уже на основании более ранних исследований (1, 3, 5) на сложноцветными, сопоставляя биологию цветения с данными эмбриологического ана-

Таблица 1

Дата и время суток (час.)			Ташкент, Зональная масличная станция (1931 г.)	
			фенология	эмбриология
1 VII 6	15 VIII —	27 VIII —	Бутон, пыльники лопнули (пыльца «пылита»), но не достигли уровня рыльца	
7	8	9	Цветок еще не совсем открыт, пыльники доросли до уровня рыльца	Начало прорастания пыльцы и рост пыльцевых трубок на рыльце
8	10	11	Вполне раскрытое цветки	
9—12	11—13	12—14	Полное цветение	Рост пыльцевых трубок в столбике; деление спермогенной клетки
13—14	15	16	Конец цветения, начало увядания цветка	Пыльцевые трубки достигли микропиле, излились в зародышевые мешки
14—23	15—24	16—24	Дальнейшее увядание и опадение цветка	Моменты оплодотворения; сингамия
	16 VIII — —	— 8 14	Рост гинофора То же То же	Покой в зиготе и в зародыше эндосперма
	20	—		Многочисленные митозы в клетках основания завязи, 1-е деление эндосперма
				Два ядра в эндосперме
				2-е деление в эндосперме, 1-е деление зиготы

иза, я убедилась, что как ход цветения, так и протекание эмбриологических процессов сильно зависят от температурных условий; достаточно сильно это сказалось и на арахисе. Проводя наблюдения в июле и августе, получила заметную разницу в прохождении отдельных фаз указанныхвлений. В августе все фазы были значительно сдвинуты в сторону замедления (табл. 1).

В литературе накопилось уже много данных, свидетельствующих о сильном влиянии температурного режима на ход эмбриологических процессов. Не имея возможности останавливаться здесь на этих данных более подробно, коснусь лишь одного момента, относящегося к объединению оловых ядер и представляющего интерес в связи с сопоставлением моих данных с данными обстоятельного исследования процесса оплодотворения арахиса, проведенного Замотайловым (11) в Краснодаре. По описанию этого автора, все этапы процесса оплодотворения делятся в Краснодаре значительно дольше: от опыления до начала оплодотворения в июле месяце Краснодаре проходило от 13 до 18 час., а в Ташкенте в том же месяце — от 6 до 7 час. Сама сингамия и тройное слияние в Краснодаре длились, соответственно, 17 и 6 час., а в Ташкенте оба процесса заканчивались течение 1 часа. В Ташкенте весь процесс, начавшийся в 7 час. утра, заканчивался к 13—14 час. дня, а в Краснодаре эти явления, начавшиеся также рано утром (5—6 час.), затягивались до глубокой ночи.

Но самое интересное в данном случае состоит в том, что Замотайлов обнаружил переходную форму слияния половых ядер, т. е. промежуточную между премитотическим (наблюдавшимся мною у арахиса в Ташкенте) и оствитотическим типом (рис. 1). Я считаю, что процесс этот принял здесь акную форму в связи с тем, что протекание его сильно растянулось во времени, уйдя вочные часы; возможно, что ночью процесс здесь вообще приостанавливается. Замотайлов указывает, что ночью он видел массовые картины оплодотворения. Надо думать, что падение температуры при фиксации материала в Краснодаре до минимума ($16,2^{\circ}$ в воздухе) приходилось именно наочные часы.

Представляет интерес остановиться несколько подробнее на температурных условиях при сборе материала в Ташкенте и Краснодаре * (табл. 2).

* Пользуюсь случаем, чтобы поблагодарить В. А. Руми за сообщение данных о температуре в Ташкенте, а также С. С. Замотайлова за присылку аналогичных данных и ряд дополнительных сведений, относящихся к Краснодару.

Суточная динамика температур в воздухе и на поверхности почвы
(в градусах Цельсия)

	1 час		7 час.		13 час.		19 час.		21 час		Минимальная		Максимальная	
	воздух	почва	воздух	почва	воздух	почва	воздух	почва	воздух	почва	воздух	почва	воздух	почва
Ташкент (Гидрометеорологическая станция Бозсу) 21 VII 1931 г.	—	—	27,2	—	36,2	—	—	—	27,5	—	—	—	—	—
15 VIII	—	—	25,1	—	33,7	—	—	—	24,6	—	—	—	—	—
27 VIII	—	—	22,0	—	30,7	—	—	—	20,5	—	—	—	—	—
Краснодар (Агрометеорологическая станция Краснодар — Круглик) 15 VII 1957 г.	19,3	16,7	22,0	28,0	29,9	41,6	28,1	27,5	—	—	16,2	14,9	32,2	51
16 VII	20,7	18,4	23,5	28,2	27,9	38,6	23,7	24,0	—	—	18,5	17,5	29,9	51

В Ташкенте от момента опыления до конца оплодотворения с 7 до 13 час. 21 VII температуры были 27,2—36,2°.

В Краснодаре опыление происходило 15 VII в 5—6 час. утра при температуре не выше 22,0° (в 7 час.). Как нам сообщил С. С. Замотайлов, максимальный рост пыльцевых трубок в Краснодаре наблюдался только к 16—17 час.— по-видимому, когда температура поднималась до своего суточного

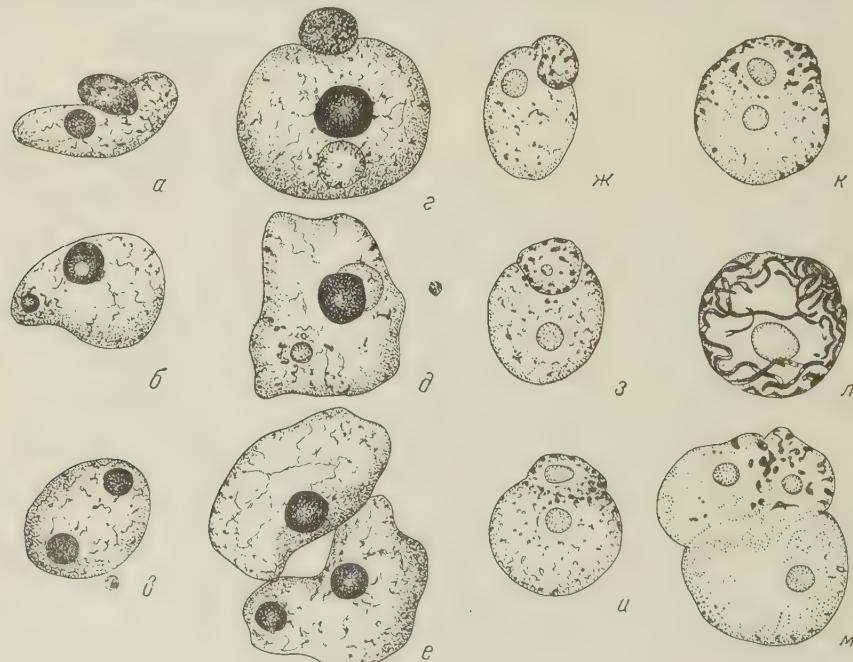


Рис. 1. Объединение половых ядер у *Arachis hypogaea* L. *a*—*e*— в яйцеклетке; *ж*—*л*— в зародышевом мешке; *м*—*р*— в зародыше (5).

максимума 32,2° (в 13 час. было 29,9°, а в 19 час. наблюдалось уже падение до 28,1°), т. е. температура в Краснодаре в 16—17 час. была близкой к ташкентской, когда там также наблюдались рост и вхождение пыльцевых трубок в зародышевые мешки, а также центральные моменты оплодотворения. Но в Краснодаре вскоре наступало падение температур: 28,1°; 20,7°; 16,2°—до суточного минимума, приходившегося, очевидно, наочные предрассветные часы, после чего снова начинался подъем. Замотайлов вел фиксацию в ночь с 15 на 16 VII с 19 час., когда как раз и наблюдалось падение

ение температур. Следовательно, есть все основания предположить сильное замедление или даже полную остановку процессов ночью у такой теплолюбивой культуры, как арахис, чем и можно объяснить то обилие картин пияния (269 картин), которое видел названный автор в материале, собранном ночью.

Сходную остановку эмбриологических процессов мы наблюдали и в московских условиях при развитии зародышей сложноцветных (виды скерпы). При падении температуры вочные часы зародыши прекращали свое развитие и утром оставались в таком же состоянии (обычно двухклеточном), каком мы их наблюдали накануне поздно вечером. Если же ночи были теплыми (или при внесении материала в комнатные условия), наутро мы всегда наблюдали многоклеточные зародыши, т. е. развитие продолжалось без остановки.

Таким образом, процесс объединения половых ядер может принимать то или иное морфологическое выражение в зависимости не только от состояния половых элементов, но и от скорости протекания процесса, которая в свою очередь обусловливается температурой. В самом деле, темп митоза не может не зависеть от скорости протекания тех реакций, которые подготавливают и пускают в ход весь процесс репродукции. М. С. Навашин (12) убедительно показал замедление темпа клеточного деления у тетраплоидных форм по сравнению с диплоидными в связи с увеличением размера их клеток, что согласуется и с нашими данными о более медленном темпе митотических превращений у этих форм в ходе оплодотворения. Известно также, что для многих реакций существуют и пороговые температуры. Поэтому вполне естественно, что у такой теплолюбивой культуры, как арахис, оказались столь чувствительными к понижению температуры также и процессы, лежащие в основе воспроизведения.

Можно, однако, думать, что температурные условия по-разному отражаются на ходе отдельных звеньев эмбриологических процессов; кроме того, различия в скорости их протекания могут зависеть и от сортовых особенностей.

Принимая во внимание, что при экспериментальных и генетико-селекционных работах часто бывает чрезвычайно важно знать как биологию цветения, так и связь ее этапов с внутренними процессами (в первую очередь, скорость роста пыльцевых трубок и в связи с этим промежуток времени от опыления до оплодотворения, длительность отдельных фаз процесса оплодотворения и темп дальнейшего развития зародыша и эндосперма), писанные в этой статье конкретные моменты должны приниматься во внимание исследователями при работах с той или иной культурой в различных условиях произрастания.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
4 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Герасимова, *Cellule*, **43**, 103 (1933). ² Е. Н. Герасимова-Навашина, *ДАН*, **57**, 395 (1947). ³ Е. Н. Герасимова-Навашина, *Тр. отан. инст. АН СССР*, сер. 7, в. 2, 294 (1951). ⁴ Е. Н. Герасимова-Навашина, *Тр. Ботан. инст. АН СССР*, сер. 7, в. 3, 165 (1952). ⁵ Е. Н. Герасимова-Навашина, Докт. диссертация, Ботан. инст. АН СССР, Л., 1954. ⁶ Е. Н. Герасимова-Навашина, *Пробл. эмбриол.*, Л., 1956, стр. 48. ⁷ Е. Н. Герасимова-Навашина, *Бот. журн.*, **42**, 1654 (1957). ⁸ K. Steffen, *Planta*, **39**, 75 (1951). ⁹ B. Vazart, *Rev. cytol. et biol. végét.*, **16**, 209 (1955). ¹⁰ Е. Н. Герасимова-Навашина, Т. Б. Батыгина, *Бот. журн.*, **43**, 959 (1958). С. С. Замотайлов, *ДАН*, **123**, 941 (1958). ¹² М. С. Навашин, *Тр. Ботан. инст. АН СССР*, сер. 7, в. 2, 268 (1951).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

И. Г. ЗАВАДСКАЯ и Ф. Д. СКАЗКИН

К ВОПРОСУ О МИКРОСПОРОГЕНЕЗЕ У ЯЧМЕНЯ
ПРИ НЕДОСТАТКЕ ВОДЫ В ПОЧВЕ И ВНЕСЕНИИ
АЗОТА В РАЗЛИЧНЫЕ ПЕРИОДЫ ЕГО РАЗВИТИЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 XII 1959)

Засуха оказывает отрицательное действие на растения. Было показано, что при недостатке воды в почве у хлебных злаков угнетается рост, физиологические и биохимические процессы, резко падает урожай, часто за счет образования череззерницы и пустоколосья (8, 9). Было установлено также, что одна из причин снижения урожая злаков — образование abortive пыльцы (2, 9).

В нашей лаборатории ряд лет ведутся работы по изучению влияния недостатка воды в почве на хлебные злаки. Установлено, что они наиболее уязвимы в критический период, за начало которого принято считать момент образования тетрад из материнских клеток пыльцы. Аникиев (1) нашей лаборатории показал, что повреждение пыльцы происходит при засухе в более ранний период онтогенеза хлебных злаков. В его исследованиях с пшеницей (2) было обнаружено явное нарушение микроспорогенеза, причина которого автор, однако, не устанавливал.

Работами нашей лаборатории было показано, что внесение некоторых макро- и микроудобрений перед засухой, в частности под критический период, повышает устойчивость растений к ней. Цветкова (10) установила, что азот, внесенный в почву в двойной дозе смеси Гельригеля под световую стадию, повышает устойчивость ячменя. Однако оставался малоизученным вопрос о развитии мужских гамет у ячменя в условиях недостатка воды в почве и о действии азота на физиологические процессы у злаков в эти условиях.

Цель наших исследований — проследить прохождение отдельных фаз микроспорогенеза у растений, страдающих от водного дефицита: выявить некоторые причины аномалий в этом процессе; с помощью внесения азотных удобрений попытаться устраниить эти причины и, наконец, исследовать ряд физиологических процессов, оказывающих наиболее сильное влияние на развитие генеративных органов.

Работа велась пять лет (1954—1958 гг.) вегетационным методом в основном с двурядным ячменем сорта Винер. В 1954—1956 гг. изучалось действие недостатка воды в почве в световую стадию и в критический период. В 1957—1958 гг. изучалось действие недостатка воды в почве в начальный период формирования генеративных органов (III стадия по В. А. Новикову). Наступление и конец изучаемых периодов определялись по степени дифференциации конуса нарастания главного стебля. Дополнительные дозы азота в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ вносились в почву за 2—3 дня до наступления соответствующих периодов онтогенеза.

В ориентировочных опытах было обнаружено, что недостаток воды в почве как в световую стадию, так и в критический период резко снижает урожай за счет уменьшения количества зерен в колосе, что коррелировало с понижением жизнеспособности пыльцы. Внесение азота перед «засухой» способствовало повышению устойчивости растений. Это выражалось в повышении обводненности тканей листа, более высокой жизнеспособностью пыльцы, большей озерненности колоса.

Из работ Хаулета (11), Церлинга (10) и др. известно, что недостаток азота в питательной среде при нормальной влажности приводит к образованию abortивной пыльцы у томатов и пшеницы. Как же действует избыток азота? В наших опытах даже при нормальном водоснабжении избыток азота (4 нормы смеси Гельригеля), внесенный под световую стадию, сильно снижал урожай ячменя за счет уменьшения озерненности колоса, т. е. за счет угнетения fertильной способности цветков. При недостатке же воды вышеуказанную стадию у растений, получивших 4 нормы азота, вся пыльца была стерильна. В колосе завязались лишь единичные зерна, вероятно за счет оплодотворения пыльцой из боковых цветков. Эмбриологические исследования показали, что избыток азота, так же как и «засуха», в световую стадию нарушает микроспорогенез. Особенно много аномалий было обнаружено в метафазе и анафазе первого редукционного деления. Как предполагает Лутков и др. (7, 13), нарушения в распределении ядерного вещества между делящимися клетками приводят к образованию abortивной пыльцы. Избыток азота резко тормозил ростовые процессы, сокращал общую оводненность тканей и, возможно, увеличивал содержание связанной воды. Наиболее отрицательный эффект получился при внесении азота под световую стадию.

В последующие годы мы обратили особое внимание на период, в который происходят начальные этапы формирования пыльцы и, по литературным данным (3), интенсифицируются некоторые физиологические процессы. Оказалось, что «засуха» в этот период значительно сокращала количество оплодотворенных цветков в колосе и снижала урожай зерна, что коррелировало со снижением жизнеспособности пыльцы (определения велись методом Шардакова (12) и флуоресцентной микроскопии). Пыльца страдала от недостатка воды в почве на первых этапах своего формирования не в меньшей степени, чем в период образования ее из тетрад. О ближайших причинах нарушений микроспорогенеза существует два противоположных мнения. Костов (6) предполагает, что причина нарушений — повышение вязкости плазмы; Данжар (5) — что уменьшение вязкости затрудняет обращение веретена и расхождение хромосом.

По данным ряда авторов (4, 14), под влиянием «засухи» вязкость плазмы в клетках листьев возрастает. Наши определения показали, что у ячменя при недостатке воды в световую стадию, в начальный период формирования пыльцы и в критический период вязкость плазмы клеток мезофилла листа, пидермиса влагалища листа, а также в тычинках возрастает примерно в два раза по сравнению с контрольными растениями. Азот, независимо от сроков внесения, снижает ее.

Вязкость плазмы усиливается в связи с изменением водного баланса растений (16). В наших опытах под влиянием недостатка воды в почве в период формирования пыльцы у растений значительно снижалось количество свободной и увеличивалось количество связанной воды. Азот, внесенный перед посевом, при недостатке воды в почве в период формирования генеративных органов, оказал большое влияние на водный режим колоса — в нем повысилось содержание связанной и свободной воды. Это, очевидно, нормализовало физиологические и биохимические процессы и способствовало увеличению количества белков плазмы. Данные по водному режиму коррелировали с данными биохимических анализов (табл. 1).

Под влиянием «засухи» растворимые углеводы накапливались преимущественно в верхних частях растений, особенно в формирующемся колосе, где, очевидно, шел усиленный гидролиз, что повышало в нем осмотическое давление и делало эту важнейшую часть растения более устойчивой к «засухе». Небольшое содержание сахарозы в вегетативных частях опытных растений в сравнении с растениями оптимального увлажнения, очевидно, исходило из энергетических ресурсов. Растение же в целом испытывало углеводное голодание. Накопление большего количества углеводов в растениях при внесении азота в период «засухи» свидетельствует об увеличении фотоп

Таблица

Динамика азотного и углеводного обмена в начальный период формирования генеративных органов (в % на сухое вещество)

Части растений	Вариант	Белковый азот	Растворимый азот	Отношение белка к общему азоту	Моносахарины	Сахароза	Сумма растворимых углеводов	Полисахари-
Оптимальное увлажнение								
Колос	Контроль	1,3	0,4	1,0	2,2	4,9	7,1	4,0
	2N перед посевом	1,1	0,02	1,0	1,7	4,8	6,5	0,5
Верхние листья	Контроль	2,1	0,4	0,9	2,4	14,4	16,9	5,4
	2N перед посевом	2,6	0,2	0,9	2,6	13,7	16,3	5,5
Нижние листья	Контроль	1,8	0,2	0,9	1,9	12,6	14,4	5,3
	2N перед посевом	2,6	0,5	0,8	0,9	5,7	6,6	3,8
Недостаток воды								
Колос	Контроль	1,7	0,3	0,8	2,9	7,0	9,9	Нед.
	2N перед посевом	2,7	0,1	1,0	4,4	9,2	13,6	Нед.
Верхние листья	Контроль	3,3	1,1	0,7	3,3	0,8	4,1	2,9
	2N перед посевом	3,0	0,4	0,9	5,3	7,3	12,6	Нед.
Нижние листья	Контроль	1,7	0,9	0,7	5,2	4,0	9,2	4,4
	2N перед посевом	1,5	0,5	0,7	6,0	7,3	13,3	2,8

синтетической активности в сравнении с контролем, не получившим ее. В колосе при «засухе» увеличивалось количество низкомолекулярных азотистых веществ, что, вероятно, приводило к нарушениям хода физиологических процессов (9). Внесение же азота повышало синтетическую активность растений, о чем свидетельствует более высокое отношение белкового азота к общему.

В наших опытах «засуха» в период формирования генеративных органов угнетала не только ростовые процессы, но и развитие. Контрольные растения не переходили в фазу колошения до возобновления полива. Растения, получавшие азот, выколашивались без опозданий.

Таким образом, наши опыты показали, что недостаток воды в почве в начальный период формирования генеративных органов у ячменя снижал урожай зерна не в меньшей степени, чем в критический период. Поэтому следует считать его началом не период формирования тетрад из материнских клеток пыльцы, а период, когда происходит подготовка к мейозу и в них только начинается редукционное деление, что совпадает с началом образования тычиночных бугорков. Таким образом, особая чувствительность к недостатку воды связана с переходом растения в фазу гаметофита, начало которой относится к первому редукционному делению, т. е. к формированию гаплоидного поколения (9). Азот, внесенный под этот период в оптимальных для данной почвы дозах, повышает устойчивость растений к недостатку воды в почве.

Ленинградский государственный
педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. В. Аникиев, Уч. зап. Ленингр. гос. пед. инст. им. А. И. Герцена, 109, 1 (1955).
- 2 В. В. Аникиев, Уч. зап. Ленингр. гос. пед. инст. им. А. И. Герцена, 112, 26 (1959).
- 3 В. В. Витковская, Зап. Ленингр. с.-х. инст., в. 11, 69 (1954).
- 4 П. А. Генкель, Засухоустойчивость растений и методы ее повышения, Изд. АН СССР, 1936.
- 5 П. Данжар, Цитология растений, ИЛ, 1950.
- 6 Д. Костев, Сортоводство и селекция, № 9, 110 (1934).
- 7 А. Н. Лутков, Тр. бот., ген. и селекции, сер. № 7 (1937).
- 8 Н. А. Максимов, Развитие учения о водном режиме растений Тимирязева до наших дней, Тимирязевское чтение IV, 1944.
- 9 Ф. Д. Сказкин, Биогенные основы орошаемого земледелия, Сборн. статей, Изд. АН СССР, 1957, стр. 20.
- 10 Н. Н. Цветкова, Уч. зап. Ест.-научн. инст. им. Лесгата, 27, 148 (1955).
- 11 В. Г. Церлинг, Сборн. памяти акад. Д. Н. Прянишникова, Изд. АН СССР, 1957, стр. 32.
- 12 В. С. Шардаков, ДАН, 26, № 3 (1940).
- 13 W. E. De Mol, Genetics, 5, № 5—6, 531 (1923).
- 14 J. Lewitt, Hardiness of Plant., N.-Y., 1936.
- 15 F. S. Howlett, Ann. bot., 50, № 100, 757 (1936).
- 16 A. Schmidt, K. D. Wald, O. Stocker, Planta, 31, 559 (1940).

ФИТОПАТОЛОГИЯ

М. В. ГОРЛЕНКО и Г. Д. УСПЕНСКАЯ

**БИОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПАРАЗИТИЗМА У ГРИБОВ ИЗ РОДА STEMPHYLIUM**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 XII 1959)

Ранее (1) мы сообщали о возможности определения степени паразитизма грибов из родов *Alternaria* и *Cladosporium* по накоплению аминного азота в счет разложения имеющегося в питательной среде пептона (1). Дальнейшие исследования показали, что такая закономерность имеет место при ультивировании на той же среде и грибов из рода *Stemphylium*. Ниже приведены результаты этой работы. Методика исследований описана в предыдущем сообщении (1).

Таблица 1

Зависимость накопления аминного азота от выраженности паразитических свойств некоторых видов грибов рода *Stemphylium*

	Откуда выделен гриб	Паразитические свойства гриба	Колич. аминного азота, мг на 1 мг сухого веса
<i>Stemphylium sarciniforme</i>	Живые листья клевера	Паразит	1,4965
<i>St. botryosum</i>	Семена лоха узколистного	Факультативный паразит	2,4951
<i>St. macrosporoideum</i>	Семена липы	То же	4,3121
<i>St. alternariae</i>	Семена жимолости	» »	7,1948
<i>St. ilicis</i>	Семена яблони	» »	4,1737
	Семена сосны обыкновенной	» »	5,9011
<i>St. ilicis</i>	Бумага	Сапрофит	14,6142
	Почва	То же	18,8752
<i>St. piriforme</i>	Мертвая древесина	» »	11,9041

Как видно из табл. 1, паразитные и близкие к ним виды *Stemphylium* выставляют в питательной среде лишь очень небольшое количество аминного азота — почти в четыре раза меньше, чем сапрофиты. Данные, приведенные в таблице, показывают также, что *St. ilicis* по своим физиологическим свойствам неоднороден. По Н. М. Пидопличко (2), этот вид встречается на разных растительных субстратах и на ряде растений как факультативный паразит. Как показали наши данные, *St. ilicis*, изолированный из почвы или с бумаги, по своим физиологическим свойствам резко отличается от культур того же вида, изолированных с семян различных растений и стоящих ближе к паразитным формам. Таким образом, у *St. ilicis*, так же как у *Alternaria tenuis* (см. (1)), происходит физиологическая дифференциация вида, его приспособление к питанию растительными тканями. При

этом здесь также изменение физиологических свойств идет быстрее, чем морфологических.

Сходные данные получены в нашей лаборатории Д. Осогостоком при изучении азотного питания видов рода *Helminthosporium*. У паразитирующего на листьях кукурузы *H. turcicum* накапливалось в питательной среде с пептоном на 1 г сухого вещества 8 мг аминного азота; у вида же со слабыми паразитическими свойствами (*H. rostratum*) 13,6 мг.

Таблица 2

Накопление аминного азота у некоторых родов несовершенных грибов при росте их на среде с пептоном (в миллиграммах на 1 г сухого вещества)

	Паразиты	Сапрофиты
<i>Alternaria</i>	4—6	16—29
<i>Cladosporium</i>	2—4	8—9
<i>Helminthosporium</i>	≤8	>14
<i>Fusarium</i>	4—5	>13
<i>Stemphylium</i>	<3	>11

Примечание. Цифры в таблице округлены.

степени паразитизма того или иного росте их на среде с пептоном (см. аминного азота больше, чем паразиты, и меньше, чем сапрофиты, промежуточными по паразитизму; более низкие показатели, чем для паразитов, и более высокие, чем для сапрофитов, будут также говорить, соответственно, о паразитной и сапрофитной природе организма

Таким образом, уже у пяти родов грибов, включающих паразитные и сапрофитные виды, оказалось возможным, во-первых, определять степень паразитизма по накоплению аминного азота на питательной среде с пептоном и, во-вторых, дифференцировать некоторые виды на паразитные и сапрофитные штаммы.

Так как у каждого рода грибов показатели остаточного аминного азота для паразитных и сапрофитных видов специфичны, то на этом основании можно судить о изучаемого вида или штамма (табл. 2). Формы, накапливающие

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Горленко, Е. А. Чиннов, Л. М. Левкина, ДАН, 116, № (1957). ² Н. М. Пидопличка, Грибная флора грубых кормов, Изд. АН УССР 1953.

Академик АН УССР Е. Б. БАБСКИЙ и Л. С. УЛЬЯНИНСКИЙ

ИЗМЕНЕНИЯ СЕРДЕЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
ПРИ МЕДЛЕННЫХ РИТМАХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
СТИМУЛЯЦИИ СЕРДЦА

Задачей данной работы было выяснение действия на сердце медленных ритмов стимуляции. В литературе имеются противоречивые указания по этому вопросу. Авторы, судившие об усвоении ритма по электрокардиограмме, отмечают невозможность навязать сердцу путем электрической стимуляции ритм более медленный, чем спонтанный⁽¹⁾. Другие исследователи, регистрировавшие пульсовые колебания кровяного давления путем имографической регистрации, отмечают возможность усвоения сердцем медленных ритмов стимуляции⁽²⁻⁴⁾. Они наблюдали значительное урежение сердечной деятельности, соответствующее ритму стимуляции.

Наше исследование проведено в острых опытах на собаках, находившихся под морфинно-уретановым наркозом. Регистрировалась электрокардиограмма во втором стандартном отведении от конечностей. Применялся электрокардиограф с усилителем постоянного тока. Синхронно с электрокардиограммой записывались колебания давления в левом желудочке или аорте с помощью электроманометра с проволочными датчиками омического сопротивления. Катетеризация аорты или желудочков производилась через евпую сонную артерию. Одновременно с электрической записью внутрисердечного или аортального давления регистрировалось на кимографе ртутным манометром давление крови в бедренной артерии. Для предупреждения вертывания крови внутривенно вводился гепарин.

Электрической стимуляции подвергалась область синоаурикулярного узла. Для этого bipolarный серебряный электрод, вмонтированный на конце тонкого резинового катетера, вводился через наружную яремную вену в место впадения верхней полой вены в правое предсердие. Правильность установки электрода проверялась в конце каждого опыта при вскрытии грудной клетки. Раздражение производилось с помощью электронного стимулятора типа ГРФ, сконструированного в ВНИИМИО. Каждый отдельный импульс имел форму прямоугольника с несколько закругленной вершиной. Частотность стимула 2—3 мсек, напряжение 3—7 в.

Эффекты медленных ритмов стимуляции были испытаны свыше 70 раз в опытах на 10 собаках. По полученным результатам наш материал может быть разделен на 2 группы, в зависимости от применяемого ритма и характера реакции сердца на стимуляцию.

При частоте электрических раздражений на 5—15% ниже спонтанного ритма сердечных сокращений мы в некоторых случаях наблюдали полное усвоение ритма стимуляции, т. е. соответствовавшее последнему замедление сердечной деятельности (рис. 1А). После выключения стимуляции восстанавливается исходный ритм работы сердца. Необходимо отметить, что для усвоения сердцем медленного ритма стимуляции должны быть применены раздражения большей силы (в 5—8 раз), чем для навязывания сердцу спонтанного ритма. Усвоение медленного ритма в большой мере зависит от состояния сердца и исходной частоты его сокращений. В двух случаях произошло навязывание сердцу ритма стимуляции на 20—25% медленнее спон-

танной частоты сокращений (рис. 1Б). Подобный эффект наблюдался при высоком ритме сердечной деятельности (200—220 в мин.). Возможно, что усвоению такого медленного ритма стимуляции способствовало гипоксическое состояние животного. Подобное влияние гипоксии отмечалось в одних из работ (3).

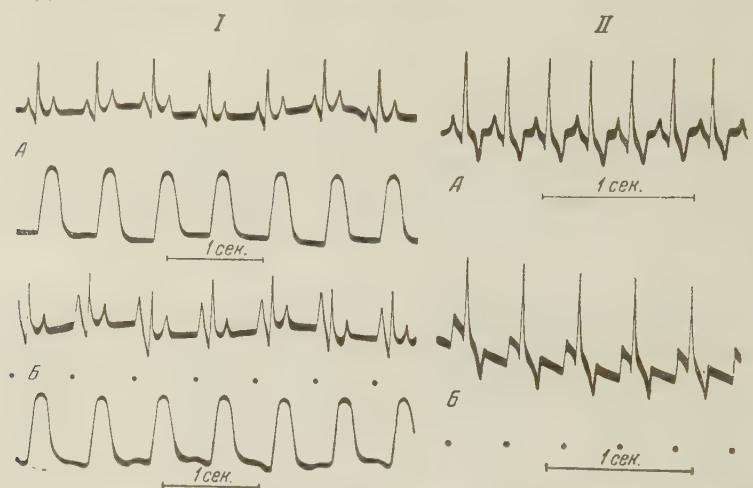


Рис. 1. Усвоение медленного ритма стимуляции сердцем нормального животного (I) и животного, находящегося в состоянии гипоксии (II). В первом случае усвоен ритм на 6% а во втором случае на 25% медленнее спонтанного ритма сердечных сокращений. А — до стимуляции; Б — во время стимуляции. На рис. I верхние кривые — электрокардиограмма во втором стандартном отведении, нижние — запись давления в левом желудочке. Точками отмечены моменты раздражения

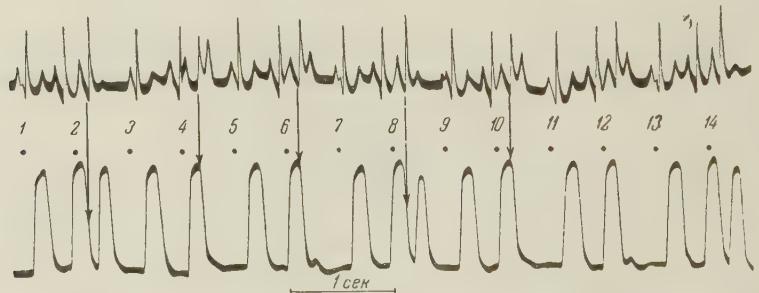


Рис. 2. Зависимость эффекта стимуляции от того, в какой момент сердечного цикла попадает электрический стимул. Верхняя кривая — электрокардиограмма; нижняя — запись давления в левом желудочке.

Стимулы 3, 5, 9, 11 попали во время зубца Р и неэффективны. Стимулы 1, 7, 13 попали между зубцами Р и Q и также неэффективны. Стимулы 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, попавшие на высоте зубца R или после зубца S, вызывают ответную реакцию. Амплитуда колебания давления в желудочке зависит от наполнения последнего и, следовательно, от того, в какой момент сердечного цикла начинается возбуждение желудочков. Вертикальные стрелки показывают момент начала возбуждения желудочков (зубец Q) под влиянием внешнего стимула. Всажджение желудочков при стимулах 4 и 6 начинается на высоте сокращения желудочков и не вызывает гемодинамического эффекта. Всажджение желудочков при стимулах 2 и 8 возникает в фазу расслабления желудочков и вызывает сокращение сопротивляющими повышением давления

Механизм усвоения медленного ритма стимуляции не вполне ясен. По видимому, под влиянием стимулов большой силы происходит урежение импульсов, автоматически возникающих в синоаурикулярном узле.

При частоте электрической стимуляции на 15—75% реже исходного ритма сердечной деятельности обычно происходит интерференция автоматически возникающих импульсов и импульсов, вызываемых внешней стимуляцией. При этом наступают различного рода аритмии. Эффективность

тетрического стимула определяется тем, в какой момент сердечного цикла он действует на синоаурикулярный узел. Если стимул приложен в момент возникновения зубца Р или между зубцами Р и Q, то он оказывается эффективным и не вызывает ни электрического, ни гемодинамического ответов (рис. 2). В случае же, если стимул попадает на высоте зубца R, синусовый ритм прекращается и заменяется ритмом стимуляции.

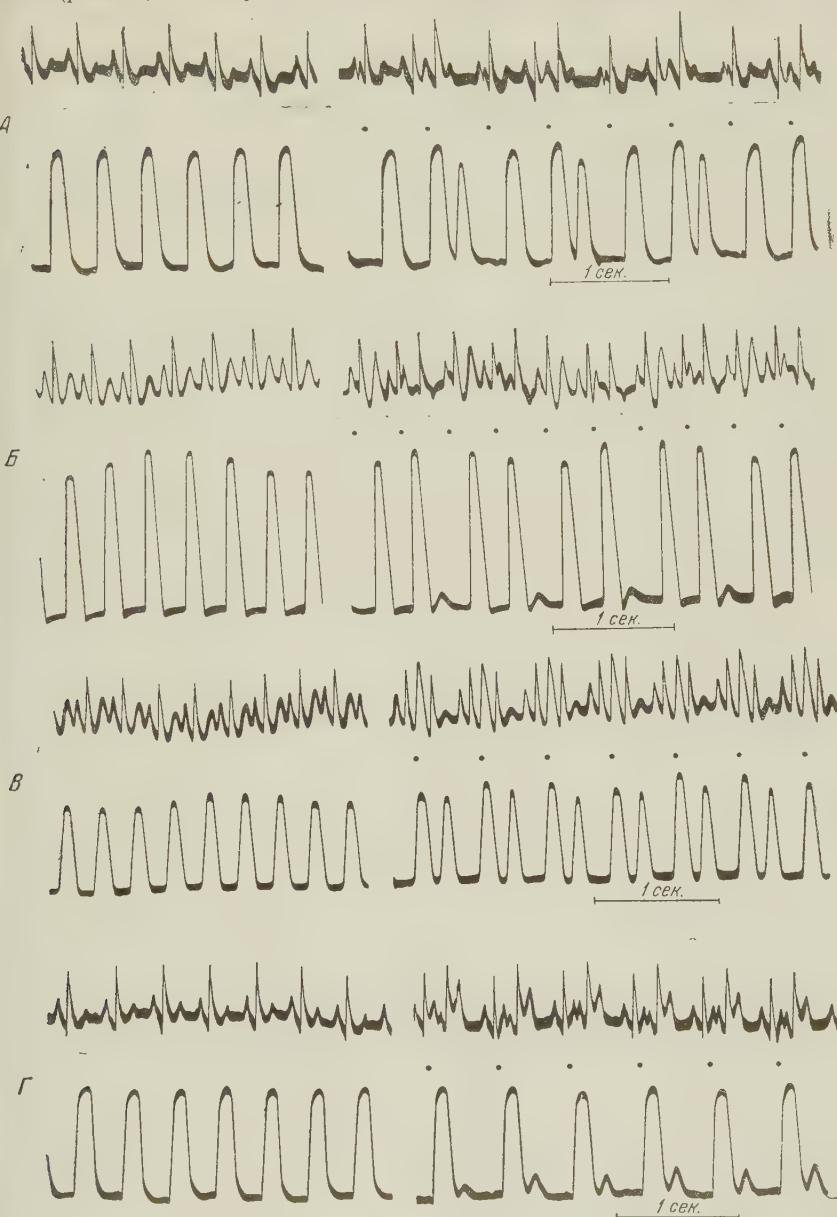


Рис. 3. Правильно периодические изменения сердечной деятельности при ритмах стимуляции на 18—27% (A и Б) и 35—47% (В и Г) медленнее спонтанной частоты сердечных сокращений

возникает интерполированная экстрасистола с выпадением гемодинамического эффекта или же с очень малым повышением внутрижелудочного давления (рис. 2). Наконец, если стимул действует на синоаурикулярный узел по окончании комплекса QRS до возникновения очередного естественного импульса, он вызывает нормальный электрический ответ, сопровождающийся сокращением желудочков и повышением давления в них. В этом случае,

вследствие меньшего времени наполнения желудочков, амплитуда колебаний внутрижелудочкового давления уменьшена. В зависимости от ритма стимуляции такое более слабое сокращение желудочков наблюдается регулярно через три, два или один сердечный цикл (рис. 3). Так, при ритме стимуляции примерно на 40—50% ниже исходной частоты сердечных сокращений нередко каждое второе сокращение желудочков оказывается гемодинамически мало эффективным. Значительное повышение давления в желудочке, сопровождающееся достаточным выбросом крови в сосуды, происходит только при естественно возникающем в сердце импульсе. Внешний же стимул вызывает слабую систолу желудочков с таким небольшим колебанием давления в них (рис. 3 Б и Г), что оно не сопровождается перемещением крови в сосуды и пульсовыми колебаниями давления в артериях.

При кимографической записи пульсовых колебаний давления в бедренной артерии с помощью ртутного манометра при ритмах стимуляции на 30—75% ниже спонтанной частоты работы сердца мы наблюдали кривую, как бы свидетельствовавшую о нарывывании этого медленного ритма электрической стимуляции, т. е. о будто бы происходившем замедлении сокращений сердца. Отчасти такой характер кривой обусловлен малой чувствительностью и инерционностью ртутного манометра. Однако, если записывать давление крови в периферическом сосуде чувствительным и безынерционным электроманометром, то и тогда на кривой не находят отражения небольшие колебания давления, которые происходят при весьма слабых сокращениях желудочка в ответ на электрический стимул. Таким образом, по пульсовым колебаниям давления в периферических артериях нельзя утверждать возможность усвоения сердцем ритма стимуляции на 20—75% ниже исходного. В действительности при такой стимуляции не замедления сердечной деятельности. Отмечаемая по пульсовым колебаниям давления брадикардия является ложной. Сердце, как показывает электрокардиограмма, нередко при этом работает не в более медленном, а в более быстром ритме.

Наши наблюдения показывают, что усвоение сердцем редких ритмов электрической стимуляции возможно лишь в отдельных случаях и очень ограниченных пределах. У нормальных животных иногда возможно навязать сердцу ритм на 5—15% ниже исходного естественного ритма, более же медленные ритмы стимуляции, как правило, не усваиваются. При частоте стимуляции на 15—75% ниже естественного ритма работы сердца чаще всего наблюдается правильное чередование нормальных систол, возникающих в ответ на спонтанное возбуждение синоаурикулярного узла, с уменьшенными сердечными сокращениями в ответ на электрические стимулы. В результате этого не все колебания внутрижелудочкового давления отражаются на гемодинамике в периферических сосудах. На основании записи этих последних может создаться ошибочное представление о якобы имеющейся брадикардии.

Институт нормальной и патологической физиологии
Академии медицинских наук СССР

Физиологическая группа
члена-корреспондента АМН СССР А. И. Смирнова

Поступило
17 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ T. E. Starzl, R. A. Gaertner, R. C. Webb, Circulation, **11**, 852 (1955).
² J. C. Callaghan, W. G. Bigelow, Ann. of Surg., **134**, 8 (1951). ³ E. Domezot, F. Zaconto, E. Coraboeuf, Bull. d. l'Acad. nationale de médecine, **138**, 188 (1954). ⁴ F. Zaconto, E. Coraboeuf, J. Physiol. (Paris), **47**, 3 (1955).

ФИЗИОЛОГИЯ

Т. Н. ЛОВЯГИНА

**НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ВЛИЯНИИ МЕТИЛТИОУРАЦИЛА
НА АЛИМЕНТАРНУЮ ГИПЕРХОЛЕСТЕРИНЕМИЮ У КРОЛИКОВ**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 11 XII 1959)

Известно, что щитовидная железа оказывает значительное влияние на липоидный обмен. Так, установлено, что высота развивающейся холестеринемии у кроликов при кормлении их холестерином находится в обратном отношении к индивидуально неодинаковой у них величине основного обмена и что введение тиреоидина препятствует развитию алиментарной гиперхолестеринемии у кроликов ((³, ⁴, ⁶) и др.). Известно также, что метилтиоурацил подавляет функцию щитовидной железы и способствует развитию у собак алиментарной гиперхолестеринемии. Нами (совместно с Т. А. Синицыной) было показано, что у некоторых кроликов, индивидуально «устойчивых» в отношении развития алиментарной гиперхолестеринемии, удается вызвать последнюю только при одновременном введении холестерина и метилтиоурацила.

В связи с этим представляло интерес проследить влияние длительного введения метилтиоурацила на течение алиментарной гиперхолестеринемии у кроликов, а также продолжительность этого влияния после прекращения введения метилтиоурацила. До сих пор, насколько нам известно, влияние метилтиоурацила на холестеринемию прослежено лишь на собаках.

В настоящей работе у 13 кроликов (самцов) регулярно (через каждые 14—28 дней) определялось содержание холестерина и лецитина в сыворотке крови в течение 196—540 дней. Определение общего холестерина производилось по способу Нейшлосса, содержание лецитина определялось по фосфору в спирто-эфирной вытяжке сыворотки крови (фосфор определялся по способу Фиске—Суббароу). После предварительного определения содержания холестерина (40—76 мг-%) и лецитина (62—107 мг-%) в сыворотке крови в норме кролики дополнительно к основному растительному корму получали ежедневно через желудок 10 мл 5% раствора холестерина в подсолнечном масле в течение 140—190 дней. После этого наряду с холестерином 12 кроликам вводился метилтиоурацил по 0,3 г ежедневно. Продолжительность введения метилтиоурацила определялась условиями опыта (от 20 до 70 дней), после чего введение метилтиоурацила прекращалось, а введение холестерина продолжалось до конца опыта. Вес кроликов в начале опыта составлял до 1800—2000 г и в течение 7 мес. опыта постепенно нарастал до 3500—3900 г. В дальнейшем вес кроликов в зависимости от общего состояния животных либо увеличивался, достигая в отдельных случаях 4600 г, либо уменьшался. Следует отметить, что условия эксперимента для животных были очень тяжелыми, и к концу опыта осталось лишь 5 кроликов, остальные погибли в разные сроки (через 7—11 мес. от начала опыта).

В первый период наблюдений, при кормлении кроликов одним холестерином, растворенным в растительном масле, через 140—184 дня холестеринемия достигала у различных кроликов неодинакового уровня, несмотря на приблизительно один и тот же период кормления, а следовательно — то же количество введенного холестерина. Из 13 кроликов 2 (№№ 1 и 7)

оказались «устойчивыми» по отношению к вводимому холестерину, и холестеринемия у них держалась на низком уровне: уровень холестерина через 154 и 182 дня не превышал 280 и 350 мг% соответственно. При этом лецитин у кролика № 1 оставался в пределах нормы, а у кролика № 7 достигал 179,8 мг%. У остальных кроликов, получавших холестерин, через тот же период времени холестеринемия достигала 430—1280 мг%. Содержание лецитина также увеличивалось, изменяясь параллельно холестерину, и достигало 143,8—347,7 мг%.

К началу периода введения метилтиоурацила искусственно вызванная алиментарная гиперхолестеринемия достигала весьма различной высоты (в миллиграмм-процентах):

№ кролика	До введения	После введения	№ кролика	До введения	После введения
1	284	1120	12	600	540
8	330	1030	9	620	900
6	340	1080	2	640	580
7	350	890	3	690	730
10	430	990	5	710	770
11	450	790	4	720	640

Во втором периоде опытов при последующем ежедневном введении метилтиоурацила (наряду с холестерином) количество холестерина в сыворотке крови у всех кроликов резко возрастало. Уже через первые 2 недели содержание холестерина увеличивалось на 180—760 мг%, а через следующие 2 недели еще на 20—850 мг% и достигло 1140—1860 мг%. Максимальный подъем холестеринемии наступал у разных кроликов через неодинаковые сроки (4—17 недель) от начала периода введения метилтиоурацила (рис. 1, а, б).

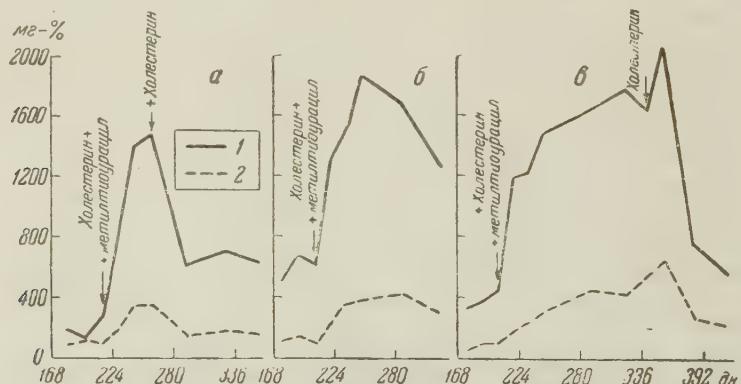


Рис. 1. Изменение холестеринемии при различном режиме кормления холестерином. а — кролик № 1, б — кролик № 9, в — кролик № 11. 1 — холестерин, 2 — лецитин.

Кривые холестеринемии в первый месяц введения метилтиоурацила у всех кроликов носили одинаковый характер. Содержание холестерина в крови неуклонно росло, однако скорость его нарастания была различной. У части животных наибольшее нарастание наблюдалось в течение первых 2 недель (7 кроликов), у остальных — в течение 3—4-й недели; увеличение содержания лецитина протекало параллельно увеличению холестерина. Если сопоставить содержание холестерина до начала периода введения метилтиоурацила и через месяц при его ежедневном введении, то создается следующее довольно определенное впечатление: чем ниже был предшествующий уровень холестерина в крови (до начала введения метилтиоурацила), тем значительнее он увеличивается под влиянием этого препарата (см. выше).

В третьем периоде опытов изменение содержания холестерина в крови при продолжающемся одновременном введении холестерина и метилтиоурила у разных кроликов происходило с индивидуальными особенностями. Так, у одних животных (№№ 1, 2, 7, 11; см. рис. 1 а) продолжалось нарастание холестеринемии, достигая постепенно максимума, у других кроликов (№№ 10, 12) холестеринемия держалась некоторое время на одном и том же уровне, наконец, у третьей группы животных (№№ 3, 4, 5, 6, 8, 9) наступало снижение холестеринемии, несмотря на продолжающееся одновременное введение холестерина и метилтиоурила (рис. 1 б). Содержание лецитина в этот период у всех кроликов нарастало, достигая 166,7—565,1 мг %, т. е. увеличивалось на 80—420 мг %. В общем эти изменения проходили параллельно изменениям содержания холестерина. Однако в тех случаях, где наблюдалось снижение уровня холестерина, несмотря на продолжающееся одновременное введение холестерина и метилтиоурила, снижение лецитина наступало несколько позднее (рис. 1 б).

Аналогичные результаты падения холестерина в крови после предшествующего его подъема, несмотря на продолжающееся кормление холестерином (№№ 6, 13) или богатой холестерином пищей, наблюдались нами (1958 г.) и без применения метилтиоурила. Так, у кролика № 13 при кормлении холестерином содержание его в крови, достигнув к 109 дню значительного уровня (1280 мг %), начинало падать, а содержание лецитина при этом продолжало еще некоторое время нарастать (с 246,8 до 336,1 мг %).

Подобное же понижение холестерина в крови при длительном кормлении холестерином (без применения метилтиоурила) было отмечено еще Роршнейдером (?) в 1925 г. Однако изменения уровня лецитина при этом им не были прослежены.

В период падения уровня холестерина и лецитина в крови (при продолжающемся кормлении холестерином как с метилтиоурацилом, так и без него) общее состояние кроликов резко ухудшалось; наблюдалось падение веса, потеря аппетита, вялость, потеря эластичности кожного покрова ушных раковин, перхоть на них и другие симптомы, характеризующие «холестериновую болезнь» (5). В наших опытах почти все кролики (кроме № 5), у которых наблюдалось снижение холестеринемии при продолжающемся введении холестерина и метилтиоурила, погибли в разные сроки с указанными симптомами «холестериновой болезни».

Как видно из приведенных данных, при длительном кормлении кроликов холестерином в сочетании с метилтиоурацилом, так же как при введении одного холестерина, уровень последнего в крови повышается лишь до какого-то предела, различного для каждого кролика. Однако этот предел более высокий, чем при введении одного холестерина.

После прекращения введения метилтиоурила (через 20—70 дней) и при продолжающемся введении холестерина обычно наблюдалось (у 7 из оставшихся к этому времени 10 животных) падение содержания холестерина и лецитина. Наиболее значительное падение содержания холестерина и лецитина наблюдалось в первые 4—6 недель. В этот период содержание холестерина падало на 440—1050 мг %, а лецитина на 100—370 мг %. Дальнейшее наблюдавшееся снижение содержания холестерина и лецитина продолжалось более постепенно, и достигался уровень, установившийся при кормлении холестерином к началу введения метилтиоурила. Продолжительность периода возвращения холестеринемии к исходному в наших опытах уровню (до начала введения метилтиоурила) была неодинаковой у разных кроликов и составляла 84—196 дней.

Однако у нескольких животных (№№ 12, 6, 11) в первые 2 недели после прекращения введения метилтиоурила при продолжающемся кормлении холестерином еще наблюдалось некоторое нарастание содержания холестерина в крови (на 60—390 мг %), после чего снижение уровня холестеринемии протекало так же, как и у остальных кроликов (рис. 1 в). Можно

предположить, что после прекращения введения метилтиоурацила функция щитовидной железы еще некоторое время находилась в угнетенном состоянии, вследствие чего и продолжалось нарастание холестеринемии. Продолжительность этого периода «последействия» метилтиоурацила, по всей вероятности, различна у разных животных, но проследить ее более подробно в пределах наших сроков определения холестерина не удалось.

Результаты опытов показывают, что введение метилтиоурацила кроликам, получающим холестерин, способствует особенно быстрому и высокому подъему холестеринемии. Резкая гиперхолестеринемия возникает даже у тех кроликов, которые до того были «устойчивыми» по отношению к вводимому холестерину. Этот эффект тем значительнее, чем ниже был предшествующий уровень холестеринемии.

После прекращения введения метилтиоурацила, несмотря на продолжающееся кормление холестерином, содержание последнего в крови сначала резко, а затем постепенно падает; однако лишь через продолжительное время холестеринемия приходит к исходному уровню, достигнутому (при кормлении холестерином) к началу введения метилтиоурацила. Изменение содержания лецитина в крови кроликов происходит в общем параллельно изменению содержания холестерина, но на гораздо более низком уровне. Указанные явления зависят, вероятно, от того, что функция щитовидной железы, временно сниженная метилтиоурацилом, затем снова устанавливается на прежнем уровне.

Институт экспериментальной медицины
Академии медицинских наук СССР

Поступило
24 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Н. Ловягина, Тез. докл. к сессии по проблеме атеросклероз и инфаркт миокарда, М., 1958. ² Т. А. Синицына, Т. Н. Ловягина, ДАН, 110, № 6, 1126 (1956). ³ В. А. Татарский, Арх. биол. наук, 60, 3, 29 (1940). ⁴ И. Б. Фридланд, Zs. f. ges. exp. Med., 87, № 5—6, 683 (1933). ⁵ О. Deicke, Krankheitsforsch., 3, 4—5 (1926). ⁶ М. Мигата, S. Katooka, Trans. Jap. Path. Soc., 8, 221 (1918). Под ред. Н. Н. Аничкова, Атеросклероз и коронарная недостаточность М., 1956. ⁷ W. Rohrschneider, Virchows Arch., 256, 1, 139 (1925).

ФИЗИОЛОГИЯ

Н. Д. ПЕРУМОВА и З. П. ЖЕМКОВА

МАТЕРИАЛЫ К ИЗУЧЕНИЮ УСВОЕЯЕМОСТИ S^{35}
РАЗНЫМИ ОРГАНАМИ ЖИВОТНЫХ ПРИ ВВЕДЕНИИ
ЕЕ В ВИДЕ МЕТИОНИНА И ВИТАМИНА B_1 ,
ПО ДАННЫМ КОНТАКТНОЙ РАДИОГРАФИИ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 1 XII 1959)

В литературе имеется ряд сообщений о характере распределения изотопов в различных тканях организма. Эти данные основаны на результатах, полученных при помощи биохимических и радиографических методов (1-16).

В настоящей работе была сделана попытка установить различие в усвояемости S^{35} при подкожном введении растворимых соединений метионина и витамина B_1 разными органами животных разных видов (грызуны, хищники, птицы) и разного возраста.

Наши опыты проводились на белых крысах, морских свинках, кроликах, кошках и курах. Всего использовано 99 животных. Некоторые из них были беременными. У последних помимо внутренних органов исследовались плацента и ткани зародышей. Радиоактивный изотоп серы S^{35} вводился с метионином и витамином B_1 подкожно из расчета от 0,5 до 4,3 μ Ci на 1 г живого веса.

Материал (внутренние органы животных), взятый в разные сроки после введения изотопа, фиксировался в жидкости Карнума и заливался в парафин. Для измерения концентрации изотопа в органах нами был использован метод контактных радиограмм гистологических срезов с применением эталонных образцов (17). Результаты опытов мы выражали через показатель усвояемости, который обозначает отношение (в процентах) количества S^{35} в 1 г ткани среза данного органа ко всему введенному животному количеству этого изотопа.

Часть животных, которым подкожно вводился водный раствор меченого метионина (из расчета от 0,5 до 1,6 μ Ci S^{35} на 1 г веса животных), были убиты через сутки после введения изотопа. Как видно из рис. 1, усвояемость S^{35} , введенной в виде метионина, у разных видов животных оказалась различной. У всех животных наиболее высокой усвояемостью обладает печень, поджелудочная железа и корковый слой почки. Усвояемость S^{35} в печени кошки и кролика составляет величину порядка 0,1—0,2 %, у морской свинки >0,35 %, у кур до 0,7 % и у крыс >1 %. У всех животных наблю-

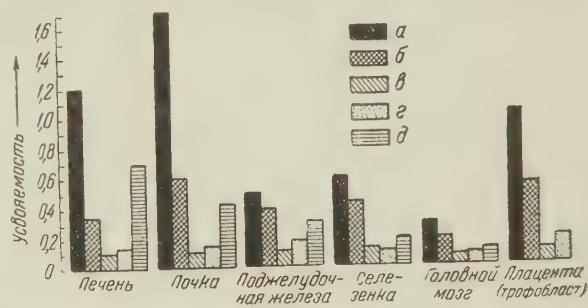


Рис. 1. Усвояемость S^{35} метионина во внутренних органах животных разных видов через сутки после введения. а — крыса, б — морская свинка, в — кролик, г — кошка, д — куры.

дается относительно малая усвояемость в коре головного мозга. Усвояемость S^{35} в печени всех подопытных животных превосходит усвояемость в сером веществе головного мозга в 2—3 раза. Мышца сердца и легкое превосходят усвояемости S^{35} ближе к головному мозгу, чем к печени. Усвояемость селезенки изменчива: у кошки, кролика и морской свинки она близка к усвояемости в печени, у кур она близка к усвояемости головного мозга. У беременных животных наблюдается высокая усвояемость радиоактивного метионина в плаценте (трофобласт), близкая к усвояемости печени. В трофобласте плацент разных животных также выявляются видовые различия. В плаценте, как и в других органах, наибольшая концентрация изотопа обнаруживается у крысы и наименьшая у кролика; в плаценте морской свинки также оказалось значительное количество изотопа, но все же меньше, чем в плаценте крысы. Трофобласт кошки по содержанию изотопа приближается к трофобласту кролика.

Тот факт, что при изучении усвояемости S^{35} меченого метионина различными органами зародыша обнаружено значительное накопление в нем радиоактивного вещества, показывает, что барьерные свойства плаценты для данного соединения S^{35} выражены незначительно. Различные органы и ткани эмбриона, как показывают их радиограммы, обнаруживают почти такую же закономерность распределения S^{35} , введенной с метионином, как и во взрослом организме: в печени эмбриона S^{35} скапливается в большем количестве, чем в скелетной мышце, в корковом веществе почки большее, чем в мякотном, и так далее.

Более постоянные значения усвояемости были обнаружены в органах животных (крыс), вскрытых через двое суток после введения им радиоактивного метионина. Вводимые порции метионина содержали в среднем по 1,8 (крысы №№ 42, 43, 44), 3,1 (крысы №№ 51, 52, 53) и 4,1 (крысы №№ 45, 46, 41) μ Cu S^{35} на 1 г веса (см. табл. 1).

Усвояемость в печени крыс увеличилась при этом в среднем в 1,8 и в 2,1 раза. Усвояемость S^{35} в головном мозгу нарастает более медленно, и

Таблица 1

Усвояемость S^{35} метионина во внутренних органах [крыс, морских свинок и кроликов]

№ № животных	Вес (в г)	Колич. введен. S^{35} (в μ Cu/g)	Продолжительн. опыта (в час)	Усвояемость в (процентах)					
				печень	почка	поджелудочн. же леза	селезенка	сердце	головной мозг
Крысы									
42	260	1,74	48	1,37	1,39	1,33	1,04	0,85	0,84
43	260	1,74	48	1,18	1,25	1,42	0,98	0,85	0,86
44	230	1,95	48	1,30	1,30	1,24	1,00	0,90	—
51	310	3,01	48	2,30	2,75	0,47	0,58	0,66	0,47
52	315	2,97	48	2,00	3,35	0,53	0,55	0,53	0,38
53	295	3,17	48	1,70	3,90	0,56	0,67	0,71	0,54
45	265	3,77	48	2,60	3,60	2,30	2,10	1,70	0,46
46	280	4,28	48	2,60	2,88	2,22	1,45	1,46	0,51
41	280	4,28	48	2,65	2,48	2,25	1,35	1,34	0,47
37	410	3,00	72	1,80	2,30	1,70	—	1,10	0,49
38	310	4,00	72	1,70	2,10	1,90	—	1,20	0,52
Морские свинки									
81	600	0,25	2	0,36	0,34	—	0,19	—	0,06
82	800	0,36	2	0,23	0,24	0,39	0,13	—	—
73	695	1,20	24	0,36	0,51	0,33	0,32	—	0,18
83	830	1,56	24	0,37	0,73	—	—	—	0,38
67	647	1,63	24	0,33	0,47	0,50	0,59	—	—
66	600	1,90	48	0,46	0,49	—	0,42	—	0,56
68	647	1,68	72	0,57	0,12	—	—	—	0,46
Кролики									
163	1200	0,90	24	0,43	0,10	—	—	—	—
163	3050	0,90	24	0,45	—	—	0,12	—	—
168	3450	0,70	168	0,45	0,31	—	0,14	—	—
174	4410	0,50	240	0,09	0,10	—	0,07	—	—
177	4400	0,70	1344	0,009	0,019	—	0,014	—	—

1,3 и в 1,4 раза. При увеличении вводимого изотопа в 1,72 раза усвоемость в почке нарастает больше чем в 2,5 раза, но усвоемость в поджелудочной железе, в селезенке и в мышце сердца падает в 2,5, 1,7 и 1,4 раза соответственно. Через 3 суток после введения метионина концентрация изотопа в органах имеет явную тенденцию к снижению.

В органах морских свинок концентрация изотопа в течение первых трех суток после введения радиоактивного метионина заметно не изменяется, можно отметить даже некоторое его нарастание. Медленное падение концентрации изотопа в паренхиматозных органах отмечено и у кроликов. В первые 7 дней концентрация изотопа в их органах заметно не изменяется. Через 10 дней в печени, почке и в селезенке она уменьшается в 1,7, в 3,1 и в 2 раза соответственно, а через 56 дней в 16,7, 16,3 и 10,0 раза, соответственно, по сравнению со значением на седьмой день.

Резкое повышение усвоемости в печени отдельных животных, получивших инъекции одинаковых количеств изотопа на грамм веса, как показали опыты, связано с малым весом этих животных, т. е. с их более молодым возрастом. В качестве примера можно привести данные, характеризующие усвоемость S^{35} в печени молодых и взрослых крыс и морских свинок. Уже через час после введения радиоактивного метионина в печени молодых крыс создается очень высокая концентрация изотопа. У 10-дневной крысы № 3 (табл. 2) она почти в 2,3 раза выше, чем у 30-дневной крысы № 4. Через сутки после введения концентрация изотопа в печени падает. Через 3 дня она уменьшается в $1\frac{1}{2}$ раза, а через 7 суток — вдвое по сравнению с концентрацией через сутки. У взрослых же крыс, при введении им даже больших количеств изотопа на 1 г веса, усвоемость его в печени через сутки после введения в 5 раз, а через 3 суток в 2 раза меньше, чем у молодых животных. Такая закономерность наблюдается и у морских свинок (табл. 2).

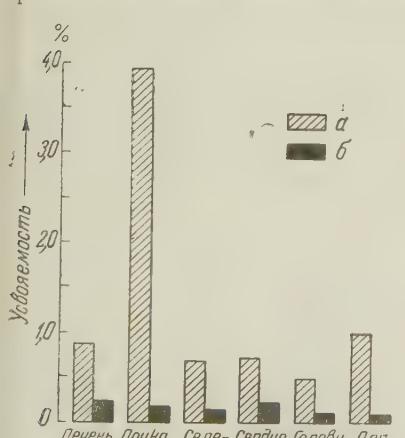


Рис. 2. Усвоемость S^{35} метионина (a) и витамина B₁ (b) во внутренних органах крыс через 2 суток после введения

первый час после инъекции и затем начинает падать (табл. 3). В мышце сердца в первые часы после введения меченого витамина B₁ концентрация изотопа S^{35} более чем в два раза меньше, чем в печени, но уже через сутки

Таблица 2

Усвоемость S^{35} метионина в печени молодых и взрослых животных

№№ животных	Вес (в г)	Продолж. опыта (в час)	Колич. введен. S^{35} (в μ Кц/г)	Усвоем. в печени (в %)
Крысы				
3	19	1	0,50	13,20
4	35	1	0,50	5,80
5	28	2 $\frac{1}{2}$	0,50	5,30
6	33	72	0,50	3,50
7	33	120	0,50	3,40
8	33	168	0,50	2,70
	225	24	0,90	1,00
2	220	24	0,90	1,40
37	410	72	3,00	1,80
38	310	72	4,00	1,70
Морские свинки				
1	90	24	0,70	4,70
2	90	24	0,70	3,00
73	695	24	1,20	0,36
83	880	24	1,56	0,37
67	647	24	1,63	0,38

Усвоение S^{35} зависит от вида соединения, в котором вводится этот изотоп. При подкожном введении водного раствора витамина B₁, меченного S^{35} , ее усвоемость выражается десятыми долями процента, что значительно ниже усвоемости S^{35} , введенной животным того же вида (табл. 2).

При введении меченого витамина B₁ содержание S^{35} в печени крыс достигает максимального значения в

Таблица 3

Усвоемость S^{35} витамина B_1 во внутренних органах животных

№ живот- ных	Вес (в г)	Колич. введ. S^{35} (в μ Cu/г)	Продолжи- тельн. опыта (в час)	Усвоемость (в процентах)						
				печень	почка	селезенка	сердце	легкое	головной мозг	плацента
Крысы										
122	285	1,88	0,5	0,406	0,219	0,135	0,113	0,073	0,065	0,085
123	285	1,88	1	0,415	0,185	0,064	0,075	0,031	0,024	0,051
127	285	1,95	3	0,355	0,226	0,103	0,173	0,035	0,038	—
124	185	1,93	4	0,392	0,298	0,106	0,173	0,043	0,047	0,073
125	223	1,88	2/4	0,293	0,274	0,074	0,271	0,036	0,096	0,079
126	255	1,90	48	0,164	0,143	0,059	0,165	0,049	0,105	0,073
128	235	1,94	48	0,134	0,128	0,038	0,131	—	0,030	—
129	205	1,92	72	0,259	0,170	0,060	0,161	0,049	0,061	0,068
130	230	1,92	96	0,123	0,131	0,054	0,190	0,023	0,051	0,057
Кошка										
97	2800	1,00	48	0,007	0,025	0,037	0,030	—	—	0,030

концентрация изотопа в этих органах сравнивается и через 4 суток в сердечной мышце она становится выше, чем в печени.

В отличие от S^{35} метионина S^{35} витамина B_1 усваивается в плаценте беременных крыс в 2—4 раза меньше, чем в печени. При единичном опыте введения витамина B_1 кошке усвоемость S^{35} в ее органах оказалась, также как и у крыс, значительно ниже усвоемости S^{35} , введенной с метионином. Однако следует отметить, что в плаценте кошки, через 2 суток после введения меченого витамина B_1 , количество S^{35} было в 4 раза больше, чем в печени (табл. 3). Обращает на себя внимание, что при введении одного и того же количества изотопа наблюдаются довольно значительные колебания усвоемости его в органах разных животных одного и того же вида (ср. табл. 3). Отклонения от средней величины достигают $\pm 20\%$.

Таким образом, на основании данных контактной радиографии можно сделать вывод, что степень усвоемости S^{35} внутренними органами животных зависит от химического соединения, в котором вводится изотоп, от вида животного и от его возраста. Усвоемость S^{35} витамина B_1 значительно ниже усвоемости S^{35} метионина. Наивысшая усвоемость изотопа обнаружена в органах крыс, наименьшая — в органах кроликов. Промежуточное положение занимают органы морских свинок, кур и кошек. Усвоемость изотопа значительно выше у молодых животных, чем у взрослых. Значительные колебания усвоемости одними и теми же органами у отдельных животных одного вида указывают на то, что определение усвоемости изотопа на основании единичных опытов может привести к значительным ошибкам.

Институт онкологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
26 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. L. B. Akay, Arch. Neurol. and Psychiatr., **70**, 30 (1953).
2. L. F. Belanger, C. P. Leblond, Endocrinology, **39**, 8, 19 (1946).
3. L. F. Belanger, Anat. Rec., **118**, 755 (1954).
4. H. Bostrom, E. Odeblad, Acta Endocrinol., **10**, 85 (1952).
5. L. B. Flexner, A. Gellhorn, Am. J. Obstetr. and Gynec., **43**, № 6, 965 (1942).
6. J. Gross, R. Bogoroch, N. Nodler, C. Leblond, Am. J. Roentgenol., **65**, № 3, 420 (1951).
7. З. П. Жемкова, Арх. анат. и гистол. и эмбриол., **31**, № 2, 54 (1954).
8. З. П. Жемкова, ДАН, **101**, № 6, 1117 (1955).
9. Ю. И. Колесников, Тр. Всесоюзн. конфер. по медицинской радиологии, М., 1957, стр. 272.
10. А. С. Коникова, Т. А. Федорова, В. Г. Яковлев, В. В. Бочкарёв, Тр. конфер. по применению радиоактивных изотопов в медицине, М., 1955, стр. 255.
11. Я. В. Мамуль, В кн. Методы меченых атомов в биологии, 1955, стр. 145.
12. Л. Ф. Панченко, Уч. зап. 2-го Моск. мед. инст. им. Н. И. Пирогова, **6**, 41 (1957).
13. G. Magnusson, J. Bergstrom, E. Odeblad, Acta Radiol., **43**, № 3, 227 (1955).
14. L. D. Margielli, R. F. Hill, Am. J. Radiol. and Rad. Therap., **59**, 396 (1948).
15. H. Tagver, C. Schmidt, J. Biol. Chem., **146**, 69 (1942).
16. H. Tagver, W. Reinhardt, J. Biol. Chem., **167**, 395 (1947).
17. Н. Д. Прудкова, ДАН, **107**, № 1, 171 (1956).

ПАРАЗИТОЛОГИЯ

Е. Д. ЛОГАЧЕВ

**К ВОПРОСУ О ТРОФИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ
КИШЕЧНОГО ЭПИТЕЛИЯ ТРЕМАТОД**

(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 XII 1959)

Наименее изученной в морфологическом и физиологическом отношении тканью третматод является эпителий, выстилающий пищеварительную систему. Нами было констатировано, что эпителиальные клетки кишечника моногенетических третматод обнаруживают признаки, свойственные элементам ткани внутренней среды⁽¹⁾.

Известно, что у дигенетических третматод кишечный эпителий взрослых форм построен из одного слоя клеток, обнаруживающих способность к амебоидным движениям свободной поверхности и могущих выпускать псевдоподии^(2, 3). Эта способность обусловливает значительный полиморфизм эпителиальных клеток. Необходимо отметить, что процессы пищеварения у третматод изучены весьма слабо⁽⁴⁾. В настоящей работе мы поставили задачу проследить динамику морфологических изменений в различных участках кишечного эпителия у печеночной третматоды (*Fasciola hepatica* L.) в процессе осуществления пищеварительной функции.

Для исследования были взяты разные по величине взрослые печеночные фасциолы, фиксированные в свежем состоянии 10% формалином, жидкостью Шаффера и по Буэну; срезы толщиной 5–12 μ окрашивались гематоксилином Каракчи — зозином, гематоксилином Эрлиха, по способу Маллори и по Фельгену.

Стенка средней кишки в разных ее отделах у печеночной фасциолы имеет одинаковое строение, а именно: один слой эпителиальных клеток располагается на очень тонкой базальной мемbrane, к которой снаружи прилежат рыхло расположенные сократительные волокна. Все промежутки между сократительными элементами выполнены тонкой сетью соединительнотканых (паренхиматозных) волокон, без резкой границы переходящих в волокна окружающей паренхимы. Здесь же часто видны многоотростчатые десмобластические клеточные элементы.

Более толстые по диаметру главные стволы кишечника обладают большим числом сократительных волокон, в то время как в участках разветвлений, а особенно в терминальных отделах боковых веточек кишечника их бывает чрезвычайно мало.

Эпителий главных стволов и начальных отделов боковых веточек кишки однослоинный. Подавляющее большинство эпителиальных клеток обнаруживает разной величины псевдоподиальные выпячивания апикальных отделов цитоплазмы, что обусловливает наличие клеток разной величины и формы. При значительном заполнении пищевыми массами просвета главных каналов средней кишки эпителиальный покров может значительно уплощаться, а клетки его растягиваться. В тех же участках кишки, где находятся пищевые массы, в эпителиальных клетках отчетливо выступает дифференцировка цитоплазмы на базофильную базальную и оксифильную апикальную части. Ядро всегда локализуется в базофильной части клеточного тела. Апикальная часть клеточного тела в зависимости от функцион аль-

ного состояния клетки оказывается весьма лабильной. В то время как базальный базофильный участок по величине более или менее постоянен апикальная часть клетки может значительно увеличиваться в размерах образовывать псевдоподии или колбовидные вздутия, превышать по своему размеру в 2—3 раза базальную часть цитоплазмы. Оксифильная субстанция апикальной части эпителиальной клетки в виде жидкого секрета после разрыва клеточного тела может выходить в просвет кишечного канала.

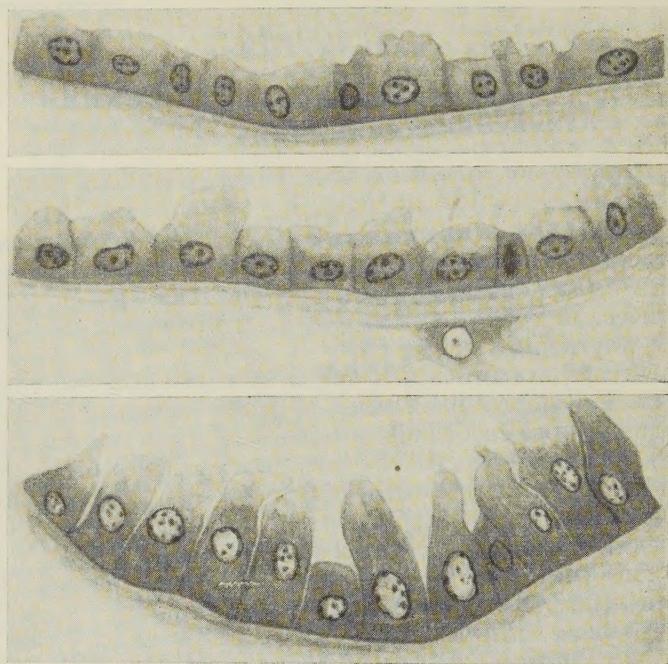


Рис. 1. Эпителий разных отделов главного ствола средней кишки печеночной фасциолы. Видны камбимальные клетки. Гематоксилин — эозин. $630\times$

Такие картины встречаются в участках кишки, заполненной пищевыми массами. По всей видимости, эпителиальная клетка после однократного выделения оксифильного секрета не гибнет, а способна к многократному отторжению секреторной части своего тела.

Среди эпителиального слоя кишечника можно обнаружить и дегенерирующие эпителиальные клетки, закончившие свой жизненный цикл. Эпителий начальных отделов боковых ответвлений кишки имеет однослойный цилиндрический характер. Местами среди цилиндрических клеток встречаются и кубические. В цилиндрических клетках оксифильная апикальная часть цитоплазмы невелика и занимает не более $1/3$ — $1/4$ клеточного тела. В базальной части клетки во всех случаях выступает выраженная фибрillлярность. Апикальная часть клеточного тела может принимать различную форму. На рис. 1 представлено строение эпителиального покрова главных каналов пищеварительной системы. Ядра эпителиальных клеток круглые или овальные, содержат по нескольку довольно крупных глыбок хроматина и по одному ядрышку. Среди описанных функционирующими эпителиальными клеточными элементов располагаются мелкие базофильно красящиеся клетки с плотными овальными ядрами (см. рис. 1, 1). Эти клетки являются мало дифференцированными (камбимальными) элементами эпителиального пласта. За счет их происходит пополнение отмирающих эпителиальных клеток. Переходные формы между ними и функционирующими диплазматическими эпителиальными клетками особо хорошо высту-

ают в начальных отделах боковых ответвлений кишечника. Таким образом, кишечный эпителий печеночной фасциолы должен быть отнесен к группе камбиальных тканей. Поскольку эпителиальные клетки кишечника исследованной trematoda могут многократно отделять апикальную часть цитоплазмы в виде секрета путем выхода ее через разрыв клеточного тела, следует такой тип секреции рассматривать как переходную форму между морфокинетической и морфостатической секрецией. В терминальных разветвлениях кишечника эпителиальный покров построен из высоких неоднородных клеток. Последние располагаются на базальной мембране либо узким,

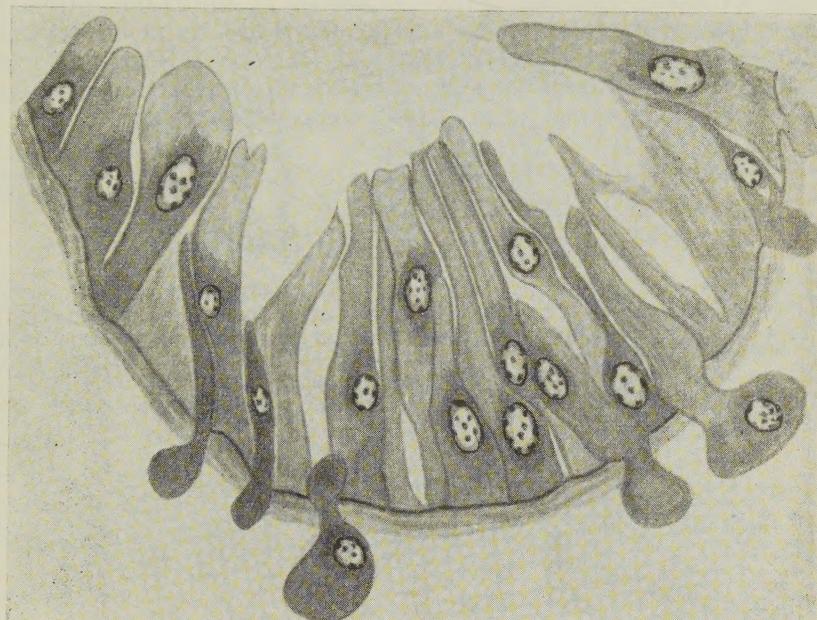


Рис. 2. Эпителиальная выстилка бокового разветвления средней кишки печеночной фасциолы. Видны эпителиальные клетки, мигрирующие в соединительную ткань. Гематоксилин — эозин. 630 ×

либо широким основанием и не образуют очень плотного слоя. Ядра их лежат на разном уровне, в силу чего клеточная выстилка терминальных разветвлений носит характер многорядного эпителия (см. рис. 2). Цитоплазма таких удлиненных эпителиальных клеток отчетливо разделяется на базофильную и оксифильную зоны. Последняя обычно выражена гораздо слабее.

В базофильной зоне, как правило, залегает ядро, и во всех случаях отчетливо обнаруживается ее тонковолокнистое строение.

Просматривая серийные срезы через разветвления кишечника, нам удалось обратить внимание на способность клеточных элементов эпителиальной выстилки выходить из общего слоя через базальную мембрану в соединительную ткань (паренхиму), окружающую терминальные ответвления кишечника. В начале выселения часть цитоплазмы как бы выпячивается через базальную мембрану. Затем в такое выпячивание переходит ядро. Клетка постепенно выклинивается из эпителиального пласта и залегает свободно в соединительной ткани. На рис. 2, I показаны эпителиальные клетки, мигрирующие в соединительную ткань. Выселившиеся из эпителиального слоя клеточные элементы в соединительной ткани приобретают овальную форму. Цитоплазма их может быть мелковакуольной или гранулярной. Постепенно они дегенерируют и лизируются в тканевой жидкости, заполняющей лакуны в паренхиме.

Описанное свойство эпителия терминальных отделов кишечника печеночной фасциолы указывает на теснейшую функциональную и генетическую связь между ним и тканью внутренней среды. Как известно, ткань внутренней среды, как производное мезодермы, гомологична во всем животном мире и развилаась в филогенезе из периферических отделов фагоцитобласта первичных многоклеточных. Центральный же фагоцитобласт дал начало и соответствует собственно энтодерме (5).

Миграция эпителиальных клеток кишечного эпителия в паренхиму может рассматриваться как проявление древнейшего признака энтодермальных производных, у низких многоклеточных вытекающего из способности к внутриклеточному пищеварению. Возможность миграции энтодермальных клеточных элементов в ткань внутренней среды на почве осуществления трофической функции у trematod служит одним из новых аргументов, подкрепляющих наши представления о способе возникновения энтодермального кишечника у предков трехслойных многоклеточных (1,6).

Кемеровский государственный медицинский
институт

Поступило
20 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Д. Логачев, Материалы к вопросу о взаимоотношениях тканей внутренней среды и пограничных тканей у плоских червей в онто- и филогенезе, Кемерово, 1957.
² Н. Вагнер, История развития царства животных (Курс филогенетической зоологии), 1, 1887. ³ Н. Виттель-Реереп, Zool. Jahrb. Abt. f. Syst., 17, 2, 165 (1902).
⁴ В. А. Догель, Сравнительная анатомия беспозвоночных, 1, 1938. ⁵ Н. Г. Хлопин, Цитология, 1, 5, 486 (1959). ⁶ Е. Д. Логачев, Микроморфология и эволюция тканей плоских червей, Диссертация, 1957.